Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1956.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT QUARANTE TROISIÈME.

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-SEPTEMBRE 1956.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1956

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 JUILLET 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Georges Chaudron** signale à l'Académie la présence de M. le professeur **Nil Ratan Dhar**, Président de l'Académie des Sciences d'Allahabad. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de diverses hormones thyroïdiennes et de l'acide 3:5:3'-triiodothyroacétique sur la fixation des iodures par le corps thyroïde.* Note de MM. **Robert Courrier, Jean Roche**, Mme **Odette Michel**, M. **Raymond Michel** et Mme **R. M. Andrée Colonge**.

L'administration au Rat de L-thyroxine (ou T_4), et celle de L-3:5:3'-triiodothyronine (ou 3:5:3'-T_3), provoquent la mise au repos du corps thyroïde : la fixation des iodures par la glande est alors fortement réduite, sans doute en raison de la diminution de la sécrétion hypophysaire de thyréostimuline. Nous avons étendu nos recherches antérieures dans ce domaine ([1]) à deux hormones thyroïdiennes nouvelles ([2]) : la L-3:3':5'-triiodothyronine (ou 3:3':5'-T_3), la L-3:3':diiodothyronine (ou 3:3'-T_2), et à l'acide 3:5:3'-triiodothyroacétique (ou TRIac).

Les activités antigoitrigènes et métaboliques relatives des quatre hormones sont respectivement de 1 pour T_4, de 5 à 7 pour 3:5:3'-T_3, de 0,05 pour

3:3':5'-T_3 et de 0,5 à 0,7 pour 3:3'-T_2 (3). Il y avait lieu de rechercher si ces hormones présentent les mêmes différences quantitatives pour ce qui est de l'inhibition de la fixation des iodures par le corps thyroïde. Nous avons, en outre, étudié l'action sur cette fixation de l'acide 3:5:3'-triiodothyroacétique, dérivé métabolique de la 3:5:3'-triiodothyronine, dont l'injection au Rat provoque une augmentation immédiate des échanges respiratoires (4), ce qui lui a fait attribuer hypothétiquement le rôle de « forme active » de l'hormone.

Des lots de sept rats (♂ de 175 à 225 g), placés à 26° (± 1°) et soumis à un régime alimentaire pauvre en iode, ont reçu quotidiennement pendant 7 jours, en injection intrapéritonéale, 10 μg d'iodure de sodium non marqué (témoin), de L-thyroxine, de L-3:5:3'-triiodothyronine, L-3:3':5'-triiodothyronine, de L-3:3'-diiodothyronine ou d'acide 3:5:3'-triiodothyroacétique. On leur a ensuite administré, 24h après la dernière injection, une dose traceuse de ^{131}I(Na 0,05 μc), afin de pouvoir étudier la fixation de ^{131}I par leur corps thyroïde. Les animaux ont été sacrifiés 2h ou 24h après l'administration de ^{131}INa et l'on a mesuré, au compteur à scintillation (cristal creux), la radioactivité de la glande mise en suspension dans 1 ml d'eau distillée. Les résultats obtenus (moyennes des valeurs individuelles) ont été rassemblés dans le tableau I.

Tableau I.

Fixation de l'iode radioactif (^{131}INa *injecté à dose traceuse à la fin du traitement de 7 jours*) *par le corps thyroïde du Rat, après administration de* INa, *des hormones thyroïdiennes et de l'acide* 3:5:3'-*triiodothyroacétique.*

Nature et quantité du produit étudié (dose quotidienne injectée pendant 7 jours).	% de ^{131}I injecté à la fin de l'essai, fixé par le corps thyroïde en 2 h.	24 h.
Iodure de sodium, ^{127}INa (10 μg)	4,40	19,3
L-thyroxine (10 μg)	0,95	11,9
L-3:5:3'-triiodothyronine (10 μg)	0,59	6,6
L-3:3' 5'-triiodothyronine (10 μg)	0,87	8,2
L-3:3'-diiodothyronine (10 μg)	0,62	7,0
Acide 3:5:3'-triiodothyroacétique (10 μg)	1,40	26,9

L'injection de chacune des iodothyronines étudiées provoque une diminution de la fixation thyroïdienne des iodures marqués. Ce phénomène est plus intense avec les deux hormones triiodées et avec leur homologue diiodé qu'avec la thyroxine. Les quatre produits de la sécrétion thyroïdienne jouent donc un rôle physiologique dans la régulation de la concentration des iodures par la glande. Il est remarquable que la L-3 : 3' : 5'-triiodothyronine, pratiquement inactive comme antigoitrigène et sur la métamorphose des Batraciens (3), se montre, dans nos essais, presque aussi efficace que son isomère 3 : 5 : 3'-triiodé.

L'acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique n'a présenté qu'une action faible et fugace. Comme ce fait pouvait tenir à la plus grande diffusibilité de ce corps, nous avons étudié la fixation des iodures marqués par la glande au cours

des 4 h qui suivent l'injection de ^{131}INa (0,05 μc) faite une heure après administration d'une ou de plusieurs doses de TRIac dans une même journée. On trouvera dans le tableau II les résultats de nos expériences (moyennes des valeurs individuelles établies sur 7 animaux).

Tableau II.

Fixation de l'iode radioactif (^{131}I injecté à dose traceuse) par le corps thyroïde du Rat, après administration d'INa ou d'acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique dans des conditions diverses.

Produit administré.	Modalité d'administration du produit étudié.	% de ^{131}I injecté à la fin de l'essai, fixé par le corps thyroïde en 1 h.	2 h.	4 h.
Iodure de sodium (^{127}I Na)...........	1 injection de 10 μg	5,30	7,95	16,7
Acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique...	id.	6,60	7,20	16,8
Iodure de sodium (^{127}I Na)...........	2 injections de 5 μg en 24 h	–	11,6	–
Acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique...	id.	–	12,6	–
Iodure de sodium (^{127}I Na)...........	2 injections de 5 μg par jour pendant 3 jours	–	3,3	–
Acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique...	id.	–	5,7	–

Dans les diverses conditions adoptées, l'acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique n'exerce pas d'action notable sur la fixation des iodures par le corps thyroïde. Celle-ci peut même, dans certains cas (valeurs figurant aux dernières lignes des tableaux I et II), être sensiblement plus forte après l'administration de ce corps qu'après celle de petites quantités d'iodure de sodium, sans doute en raison de l'effet inhibiteur propre à l'élévation du taux sanguin des ions I^-.

La diversité d'action de l'acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique et de son précurseur, la L-3 : 5 : 3'-triiodothyronine, est donc manifeste. Elle permet d'envisager que, si l'hormone exerce ses propriétés métaboliques par l'intermédiaire de son dérivé acétique, il n'en est pas ainsi de son action hypophysaire, sous la dépendance de laquelle se trouve la pénétration des iodures dans le corps thyroïde.

Conclusions. — L'administration au Rat de l'une des quatre iodothyronines, constituant la sécrétion hormonale du corps thyroïde, inhibe la concentration des iodures sanguins par cet organe. La L-thyroxine est à cet égard moins efficace que les deux L-triiodothyronines isomères (3 : 5 : 3'-T_3 et 3 : 3' : 5'T_3) et que la L-3 : 3'-diiodothyronine. L'acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique n'exerce sur le même phénomène qu'un effet fugace et minime.

Or, la L-3 : 3' : 5'-triiodothyronine est à peu près dépourvue des autres

activités thyroïdiennes (³), et l'acide 3 : 5 : 3'-triiodothyroacétique est métaboliquement efficace sans temps de latence (⁴). Il en découle que les diverses activités biologiques des hormones thyroïdiennes et de leur dérivé ne relèvent pas d'un mécanisme unique, et qu'elles s'exercent avec une certaine spécificité au niveau des divers récepteurs. Ceux-ci apparaissent comme présentant chacun une sensibilité propre vis-à-vis des quatre hormones et du dérivé acétique.

(1) R. Courrier, J. Roche, O. Michel, R. Michel et R. A. Colonge, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 37, 1955, p. 439.
(2) J. Roche, R. Michel, W. Wolf et O. Nunez, *Biochim. Biophys. Act.*, 19, 1956, p. 308.
(3) J. Roche, R. Michel, R. Truchot, W. Wolf et O. Michel, *Biochim. Biophys. Act.*, 20, 1956, p. 337.
(4) O. Thibault et R. Pitt-Rivers, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 668.

CYTOLOGIE. — *Sur quelques dispositions inframicroscopiques de l'endothélium des capillaires pulmonaires chez les Mammifères.* Note de MM. **Albert Policard, André Collet** et Mlle **Simone Prégermain** (1).

Par microscopie électronique de haute résolution, dans les capillaires pulmonaires du Rat, on peut observer la disposition précise des zones de contact entre cellules endothéliales et la présence de vacuoles inframicroscopiques dont les divers aspects sont décrits et la signification discutée.

Dans une Note récente (2) sur la structure inframicroscopique de l'endothélium des capillaires pulmonaires chez le Rat, nous avions signalé son extrême minceur en certains points, pouvant faire penser à son absence, et la présence, dans le cytoplasma cellulaire, de vacuoles claires de 500 Å environ de diamètre, la rupture de ces vacuoles pouvant conduire à la formation de trous dans l'endothélium. Grâce à l'utilisation d'un microscope électronique de plus haut pouvoir de résolution et d'une technique de fixation plus perfectionnée, nous avons pu préciser certains points de ces dispositions inframicroscopiques de l'endothélium pulmonaire.

1. Nous avons pu ainsi constater la constance du revêtement endothélial dans les poumons normaux du Rat. Ce revêtement est formé de la partie du corps cellulaire renfermant le noyau et de prolongements en voiles extrêmement minces étendus sur la basale des capillaires et formant le classique « vernis endothélial ». Ce film endothélial peut, en certains points, ne pas avoir une épaisseur supérieure à 200 Å environ; peut-être peut-il même, dans des conditions pathologiques, disparaître complètement. En d'autres points, le film endothélial apparaît plus épais, en fonction de la rétraction générale du capillaire.

Dans le cytoplasma endothélial, on peut constater les éléments habituels du réticulum endoplasmique de Porter-Palade et de fines et rares mitochondries, offrant les dispositions inframicroscopiques habituelles.

Nous n'avons pas constaté au niveau de l'endothélium pulmonaire les microvillosités signalées dans certains endothéliums lymphatiques ([3]). Par ailleurs, aucune disposition n'a été vue qui puisse se rattacher à la présence, à la surface de l'endothélium, d'une couche adsorbée de protéines telle qu'elle a été postulée par certains auteurs ([4]).

2. Le film endothélial est toujours limité, sur sa face sanguine comme sur sa face basale, par une ligne dense et osmiophile à la limite de la visibilité (50 Å environ). Il semble permis de la considérer comme représentant cette « peau plasmatique » possédée par tout cytoplasma et résultant de la condensation physique, à sa surface, de molécules protéinolipidiques plus ou moins orientées.

3. Les cellules qui constituent l'endothélium sont indépendantes, non fusionnées à leur périphérie mais en contact mutuel à ce niveau. Ce contact cependant n'a pas la simplicité d'une simple juxtaposition. Le plus souvent, il y a superposition du cytoplasma d'une cellule sur celui de l'autre. Le voile d'une cellule monte sur le voile de l'autre. Il y a chevauchement. La zone de contact entre cellules n'est que rarement perpendiculaire à la membrane basale, mais oblique et quelquefois même tangentielle par rapport à cette basale.

Cette disposition peut avoir de l'intérêt en ce qui concerne, d'une part, les mécanismes encore si obscurs du processus de la diapédèse des leucocytes à travers l'endothélium, et, d'autre part, le rôle possible des zones d'accollement intercellulaires dans le passage de substances à travers l'endothélium. On a en effet attribué ([5]) à cette zone de contact intercellulaire et au ciment qu'on supposait s'y trouver, un rôle important dans les processus de perméabilité. Ce serait ce ciment qui commanderait les échanges à travers la membrane endothéliale. Sans infirmer d'une façon absolue cette conception, les faits constatés ici permettent de considérer les choses comme beaucoup plus complexes.

4. Dans le cytoplasma endothélial se voient des vacuoles, inframicroscopiques le plus souvent (500 Å), mais pouvant quelquefois atteindre presque la limite de la visibilité au microscope optique.

Ces vacuoles ne sont certainement pas des artefacts de fixation. D'une part, on les constate dans des cellules parfaitement fixées où les vésicules et tubules du réticulum endoplasmique sont nettement visibles. D'autre part, dans des poumons en état de réaction inflammatoire et fixés de la même façon, ces vacuoles apparaissent plus nombreuses. Ainsi les vacuoles seraient de nature peut-être pathologique, mais non technique.

Par leur taille, leur aspect général et leur quantité réduite, ces vacuoles

diffèrent des vésicules décrites par Palade [6] dans divers capillaires et faisant partie du réticulum endoplasmique. Il se peut du reste que les vacuoles décrites ici aient pour origine les vésicules de ce réticulum endoplasmique.

Ces vacuoles ont un contenu homogène et clair, peu dense aux électrons. Elles sont généralement limitées par une membrane d'une extrême minceur, de l'ordre d'une cinquantaine d'angströms.

Elles paraissent capables de deux évolutions distinctes.

Elles semblent pouvoir s'ouvrir à l'extérieur et déverser leur contenu dans le milieu sanguin. Dans le film endothélial, il reste une cavité qui a pu être considérée comme une perforation du film et l'origine d'un aspect « fenétré » de l'endothélium. En réalité, avec un pouvoir de résolution suffisant, on peut vérifier l'existence d'une mince couche de cytoplasma entre la cavité et la basale. Il ne paraît donc pas exister de perforation réelle dans l'endothélium.

Les vacuoles intracytoplasmiques peuvent montrer un autre type d'évolution assez singulier. Sans éclater, la vacuole paraît pouvoir être exportée en masse dans le milieu sanguin. Elle y apparaît comme une fine sphère limitée par une membrane et flottant dans le plasma. On a l'impression, mais dans un ordre de grandeurs différent, de ces « vésicules sarcodiques » qu'émettent certains épithéliums et dont la signification, normale ou artificielle, reste encore à préciser.

Dans un poumon normal, les vacuoles endothéliales sont assez rares; par contre, dans des poumons avec légère réaction inflammatoire, elles peuvent être plus nombreuses.

Leur contenu est toujours homogène et clair; sa nature est totalement inconnue. Leur signification demeure obscure. On a évidemment tendance à les rapprocher de ces « vacuoles contractiles » décrites, en dehors des Protozoaires, dans certaines cellules sanguines de Mammifères [7]. Il faut cependant ne pas oublier la différence d'ordre de grandeur entre ces deux types de formations, les unes perceptibles au microscope optique, les autres seulement au microscope électronique.

Il faut, en terminant cet exposé, souligner que les faits ici décrits concernent exclusivement l'endothélium pulmonaire. Il n'est pas exclu en effet que les endothéliums capillaires varient quelque peu d'un organe à l'autre en ce qui concerne leur structure inframicroscopique comme ils diffèrent souvent par leurs propriétés (perméabilité, résistance à l'anoxie, etc. [8]).

(1) Avec l'assistance technique de Christiane Reuet et Claudine Desfosset.

(2) A. Policard, A. Collet et L. Giltaire-Ralyte, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 843.

(3) C. Oberling, A. Gautier et W. Bernhardt, *Presse méd.*, 59, 1951, p. 968.

(4) B. W. Zweifach, *Ann. New York Acad. Sc.*, 61, 1955, p. 670.
(5) R. Chambers et B. W. Zweifach, *Physiol. Rev.*, 27, 1947, p. 436.
(6) G. E. Palade, *J. appl. Phys.*, 24, 1953, p. 1424.
(7) M. Bessis et M. Locquin, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 483.
(8) C. K. Drinker, *Pulmonary edema and inflammation*, Harvard University Press, 1950.

M. **Pierre Tardi** rend compte à l'Académie des conditions dans lesquelles a eu lieu l'inauguration d'un monument élevé à Pello, en commémoration de la mesure d'un arc de méridien effectuée en Laponie en 1736-1737 par une expédition organisée à l'époque par l'Académie Royale des Sciences de Paris.

Dans sa séance du 11 juin 1956 l'Académie avait désigné pour la représenter à cette cérémonie l'Ingénieur en chef géographe, Loïc Cahierre, adjoint au Directeur général de l'Institut Géographique national.

La cérémonie a eu lieu le 23 juin 1956 en présence de Son Excellence l'Ambassadeur de France en Finlande et de différentes autorités finlandaises. Plusieurs allocutions ont été prononcées, en particulier par M. Cahierre au nom de l'Académie.

Il est rappelé ici que l'Académie des Sciences avait délégué en 1736 quatre de ses Membres pour l'exécution même de la Mission sur le terrain : MM. de Maupertuis, Clairaut, Camus et Lemonnier. Ces quatre Académiciens étaient accompagnés de l'Abbé Outhier, Correspondant de l'Académie et du célèbre physicien suédois André Celsius, de l'Université d'Upsala.

Le monument a été élevé à l'extrémité Nord de l'Arc de Méridien mesuré, légèrement au-delà du Cercle polaire et la date de l'inauguration avait été choisie pour coïncider avec la fête traditionnelle du Soleil de Minuit.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie de son ouvrage : *Nouvelles perspectives en microphysique.*

M. **Henri Humbert** fait hommage du tome 15, fascicule 2, des *Notulæ systematicæ,* publiées sous sa direction.

M. **Edmond Sergent** adresse en hommage à l'Académie un ouvrage intitulé : *Les Anophèles de l'Afrique du Nord et du bassin méditerranéen,* par MM. Georges Senevet et Louis Andarelli, dont il a écrit la *Préface.*

M. **Gaston Giraud** adresse en hommage à l'Académie une collection d'ouvrages relatifs à ses travaux de médecine.

L'ouvrage suivant est présenté par M. **Georges Darrieus** : *La Thermodynamique et le théorème de l'énergie utilisable*, par M. Raymond Marchal.

DÉSIGNATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

— M. **Georges Poivilliers** au VIII[e] **Congrès international de Photogrammétrie**, qui se tiendra à Stockholm du 17 au 26 juillet 1 956.

— M. **Georges Darrieus** aux Cérémonies du centième anniversaire de la naissance de Nikola Tesla, à Belgrade, du 10 au 13 juillet 1956.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de deux candidats à la place de Membre titulaire du Bureau des Longitudes, vacante par la mort de M. le Général *Tilho* (Renvoi à la division des Sciences Mathématiques et Physiques).

MM. **Umberto d'Ancona** et **Paul Brien**, élus Correspondants pour la Section de Zoologie, adressent leurs remerciements à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. *Les applications scientifiques de la notion de régularité* par Pierre Vernotte.

2° *L'atome, maître du monde* par Charles-Noël Martin.

3° Monographies de Chimie Physique. *Action des rayonnements de grande énergie sur les solides*, par M[lle] Yvette Cauchois, MM. J. Friedel, Neville Francis Mott, André Herpin, Jean Blin, Pierre Aigrain, Hubert Curien, G. Mayer, P. Perio, Max Tournarie, M[lle] M. Gance, M[me] Marianne Lambert, MM. André Guinier, Adolphe Chapiro, Jean Uebersfeld.

4° *Benjamin Franklin a-t-il inventé le paratonnerre ?* par Jean Torlais (*in* Miroir de l'Histoire).

5° Inbjudningar till Doktors Promotionerna I Uppsala Universitets Aula, Torsdagen den 31 maj 1957. *Über die Innervation der Muskelsehnen*, av Martin Wrete (thèse Uppsala).

6° *On the Isotopic Constitution of potassium*, by CARL REUTERSWÄRD (thèse Uppsala).

7° *Harmonic analysis based on certain commutative Banach algebras*, by YNGVE DOMAR (thèse Uppsala).

8° *Bryophytes of the Torneträsk-Area, northern Swedish Lappland*, by OLLE MÅRTENSSON (thèse Uppsala).

9° *The remainder in Tauberian theorems*, by SONJA LYTTKENS (thèse Uppsala).

10° *Coincidence spectroscopy*, by TOR RAGNAR GERHOLM (thèse Uppsala).

11° *Polymolecularity and molecular shape of methyl methacrylate polymers and their dependence on the conditions of polymerization*, by A. FREDRIK, V. ERIKSSON (thèse Uppsala).

12° *Properties of ethyl hydroxyethyl cellulose molecules in solution*, by R. St. JOHN MANLEY (thèse Uppsala).

13° *The effect of ultraviolet light* (λ 2537 Å) *on* Helix pomatia *hemocyanin and bovine serum albumin as studied by the changes in the ultraviolet spectrum and sedimentation behaviour*, by INGRID MORING CLAESSON (thèse Uppsala).

14° *Passage of dextran molecules across the blood-lymph barrier*, by GUNNAR GROTTE (thèse Uppsala).

15° Acta Chirurgica Scandinavica, supplementum 212. *Pulmonary Uptake of oxygen, acid-base metabolism and circulation during prolonged apnoea*, by MARTIN H : SON HOLMDAHL (thèse Uppsala).

16° Acta Chirurgica Scandinavica, supplementum 214. *Intra-osseous venographies of medial fractures of the femoral neck. The residual vascularity of the head fragment in differend types of fractures and its relation to the prognosis*, by ANDERS HULTH (thèse Uppsala).

17° *The plant communities of the Scandinavian Alpine snow-beds*, by OLAV GJÆREVOLL, (thèse Uppsala).

18° *Occasional papers of the Natural History Museum of Stanford University*, n°s 1 et 2.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un théorème de M. J. Hadamard.* Note de M. **MIRON NICOLESCO**, présentée par M. Paul Montel.

1. Dans un travail publié en 1954 [1], M. J. Hadamard a réussi à étendre le second théorème de Harnack aux solutions de l'équation

$$\bigtriangleup u \equiv \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial u}{\partial t} = 0, \tag{1}$$

régulières à l'intérieur d'un domaine D compris entre les droites d'ordonnées respectives t_1 et t_2, $(t_1 < t_2)$ et les arcs de courbes $x = \varphi_1(t)$, $x = \varphi_2(t)$, $(\varphi_1 < \varphi_2)$, où les fonctions φ_1 et φ_2 sont supposées, par exemple, lipschitziennes, de

manière que le premier problème fondamental pour l'équation (1) soit possible avec des données continues sur ces arcs et sur la portion de frontière située sur la droite $t = t_1$. Il a réussi à obtenir cette extension au moyen d'une minutieuse évaluation du rapport des valeurs d'une solution de (1), en deux points (x, t), (x', t') de D, avec $t < t'$. Si l'on convient d'appeler « fonction calorique » toute solution de l'équation (1), le théorème de M. Hadamard peut être ainsi formulé :

Une série de fonctions régulièrement « caloriques » et positives dans D, *qui converge en un point* (x', t') *de ce domaine, converge uniformément dans l'intérieur du domaine* D', *détaché de* D *par la droite* $t = t'$.

La somme de la série sera, par conséquent, une « fonction calorique ». En fait, le raisonnement de M. Hadamard a une portée un peu plus générale :

Toute famille de « fonctions caloriques », positives dans D, *est normale (au sens de M. Paul Montel) dans l'intérieur de ce domaine.*

2. Je me propose d'étendre le résultat précédent aux solutions régulières de l'équation

$$\triangle^p u \equiv \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial t}\right)^{(p)} u = 0,$$

solutions dont j'ai fait ailleurs une étude approfondie ([2]) et que j'ai appelées, pour abréger, fonctions *polycaloriques* (d'ordre p).

Nous dirons qu'une fonction u, polycalorique d'ordre p dans D, est *complètement souscalorique* dans D, si elle y vérifie les inégalités

$$(-1)^k \triangle^k u > 0, \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots, p-1).$$

Avec cette définition, on peut énoncer le théorème suivant :

Toute famille de fonctions polycaloriques d'ordre p, complètement souscaloriques dans le domaine D, *est normale dans l'intérieur de* D.

Le théorème est une conséquence immédiate du théorème ci-dessus de M. Hadamard et du lemme suivant :

Si, pour une suite $\{u_n\}$ *de fonctions définies dans* D, *la suite* $\{\triangle u_n\}$ *tend, uniformément dans l'intérieur de* D, *vers une fonction finie, ou vers* $\varepsilon . \infty$, $(\varepsilon = \pm 1)$, *la suite donnée converge uniformément dans* D, *vers une fonction finie, ou vers* $-\varepsilon . \infty$.

3. Considérons, maintenant, une *série* de fonctions polycaloriques $\sum_1^\infty v_i$, complètement souscaloriques dans D et posons $u_n = \sum_1^n v_1$.

La suite $\{u_n\}$ forme une famille normale dans l'intérieur de D. Supposons qu'elle converge en un point (x, t_2) du bord supérieur de D.

Alors, elle convergera uniformément dans tout domaine $D' \subset D$, limité supérieurement par la droite $t = t_2$: c'est l'extension annoncée du théorème de M. Hadamard.

(1) *Rendiconti del Cir. math. di Palermo*, 2e série, 3, 1954, p. 1-10.
(2) Miron Nicolesco, *Studii si Cercetări Matematice*, 5, 1954, p. 243-332.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Nouvelle méthode approchée pour la couche limite compressible.* Note de M. **Alfred Walz**, présentée par M. Joseph Pérès.

La nouvelle méthode approchée développée dans une publication du Ministère de l'Air (1) fait l'objet de prolongements pour le cas où la température de la paroi n'est pas la température de frottement et pour le cas d'un gradient de pression normal à la paroi différent de zéro.

1. *Rappel.* — La méthode approchée précitée se concentre autour des deux équations globales d'impulsion et d'énergie :

$$\frac{dZ}{dX} + Z\frac{dM^*/dX}{M^*}\mathcal{F}_1(H, M^*) - \mathcal{F}_2(H, M^*) = 0 \qquad (1)$$

$$\frac{dH^*}{dX} + H^*\frac{dM^*/dX}{M^*}\mathcal{F}_3(H, M^*) - \frac{\mathcal{F}_4(H, M^*, \mathcal{R}_{\delta_2})}{Z} = 0 \qquad (2)$$

où les inconnues sont :

$$Z = \delta_2 \mathcal{R}_{\delta_2} \quad \text{avec} \quad \mathcal{R}_{\delta_2} = \frac{\rho_e u_e \delta_2}{\mu_p} \qquad (3)$$

$$H^* \approx H.g(M^*) \quad \text{avec} \quad H = \frac{\delta_3}{\delta_2} \qquad (4)$$

$\mathcal{F}_1$, $\mathcal{F}_2$, $\mathcal{F}_3$, $\mathcal{F}_4$, sont des fonctions universelles ainsi que g

2. *Première généralisation.* — Lorsque la température de la paroi T_q diffère de la température de frottement T_p, il faut introduire un paramètre, soit :

$$\theta = \frac{T_q - T_p}{T_e}\,\frac{1}{\frac{\gamma - 1}{2}M^{*2}}. \qquad (5)$$

Les fonctions $\mathcal{F}_1, \ldots, \mathcal{F}_4$ changent seules; en première approximation, elles peuvent être prises sous la forme

$$F_\nu(H, M^*, \theta) \approx F_\nu(H, M^*, \theta = 0) + \frac{\theta}{r}a_\nu(H, M^*), \qquad (6)$$

r est le facteur thermique pariétal (recovery factor), les a_ν sont des fonctions universelles.

3. *Seconde généralisation.* — Pour prendre en compte l'effet d'un gradient de pression normal à la paroi on intègre les équations de Navier-Stokes le long

de la normale à celle-ci sans utiliser les simplifications introduites par L. Prandtl.

Les relations (1) à (4) restent valables. Seules les fonctions $\mathcal{F}_2$ et $\mathcal{F}_4$ sont modifiées; elles peuvent être représentées par :

$$\mathcal{F}_2\left(\frac{\partial p}{\partial y} \neq 0\right) = \mathcal{F}_2\left(\frac{\partial p}{\partial y} = 0\right) + C_2, \tag{7}$$

$$\mathcal{F}_4\left(\frac{\partial p}{\partial y} \neq 0\right) = \mathcal{F}_4\left(\frac{\partial p}{\partial y} = 0\right) + C_4. \tag{8}$$

C_2 et C_4 sont des termes correctifs contenant un nombre important d'expressions intégrales analogues à δ_1/δ et δ_2/δ (jusqu'à δ_{20}/δ).

L'application de la nouvelle théorie à la couche limite en présence d'une onde de choc montre que C_2 et C_4 peuvent dépasser la grandeur d'une correction : ceci signifie que dans ce cas la théorie de Prandtl n'est plus valable.

Des travaux ayant pour but de compléter cette théorie sont en cours.

(1) Alfred Walz, Nouvelle méthode approchée de calcul des couches limites laminaire et turbulente en écoulement compressible, P. S. T. Ministère de l'Air, n° 309, 1956.

(2) Pour les notations, se reporter à la P. S. T. 309, p. 1-2.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Variations de la pente des courbes de déformation plastique des métaux.* Note (*) de M. **Bernard Jaoul**, présentée par M. Pierre Chevenard.

La pente des courbes de déformation plastique des métaux décroît de la valeur correspondant à la portion « pseudo-élastique » jusqu'au centième du module élastique, valeur observée au point de transition (1). Cette vitesse d'écrouissage, déjà observée pour les monocristaux peut, dans une certaine mesure, être considérée comme un module de plasticité.

Le point de transition des courbes de traction (1), (2) marque un stade de la déformation à partir duquel l'augmentation de consolidation a une origine seulement intracristalline. Si une variation de la grosseur du grain, pouvant aller jusqu'au cas extrême du monocristal, entraîne des modifications de la forme de la courbe, elle n'en change pas l'allure pour de plus grandes déformations : les courbes sont sensiblement parallèles et peuvent se déduire l'une de l'autre par une simple translation correspondant aux différences de résistance des joints (3).

Au point d'inflexion des courbes de cisaillement de monocristaux déformés avec deux systèmes de glissement (4), la pente est égale à G/200, G étant le module de cisaillement (5). Au point de transition des polycristaux, qui pré-

sentent plusieurs systèmes de glissement, on doit trouver la même valeur et, compte tenu de l'orientation moyenne des grains dans les métaux cubiques à faces centrées ([7]) et de la valeur du module d'élasticité E, cette pente doit être de l'ordre de E/100.

La portion réversible, ou « *pseudo-élastique* », des courbes a une pente inférieure au module d'élasticité si le métal est bien recristallisé; si on le déforme progressivement, cette pente croît, mais semble ne plus varier à partir du point de transition. Il y aurait donc, jusqu'à cette déformation, une certaine proportion de glissements réversibles; nous avions d'ailleurs déduit de la déformation de tubes par traction ([3]) que le module de contraction transversale croissait jusqu'au point de transition où il atteignait la valeur 1/2, variation observée récemment par mesure directe ([8]).

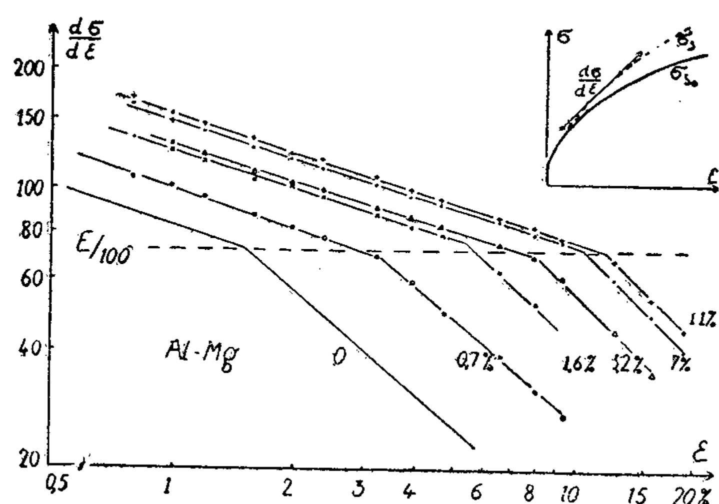


Fig. 1.

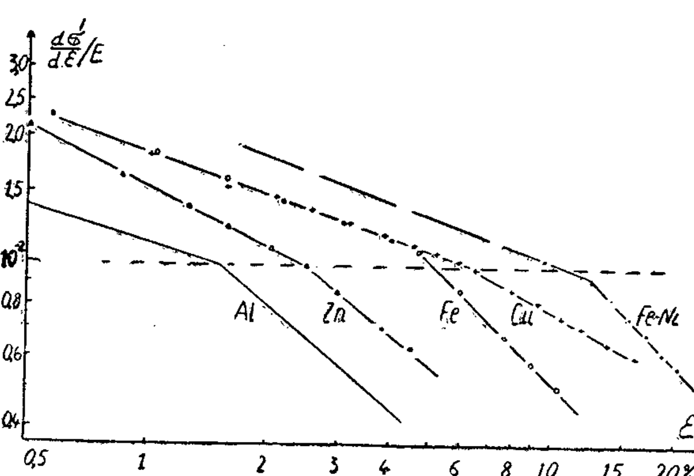


Fig. 2

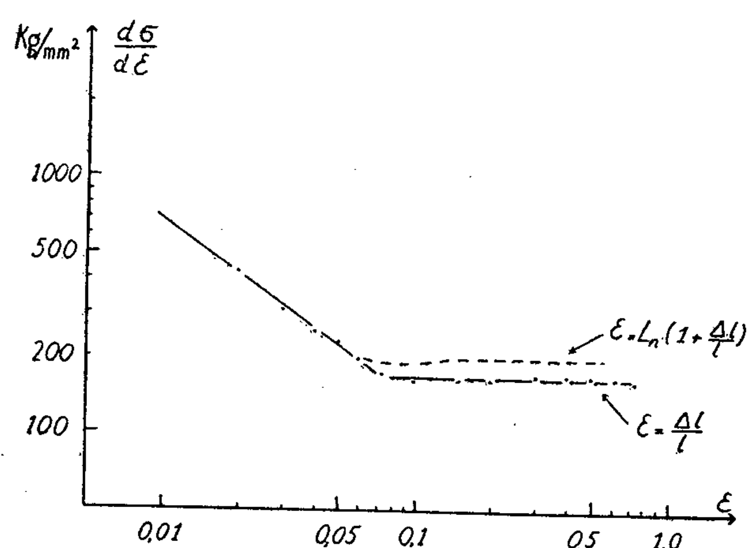


Fig. 3.

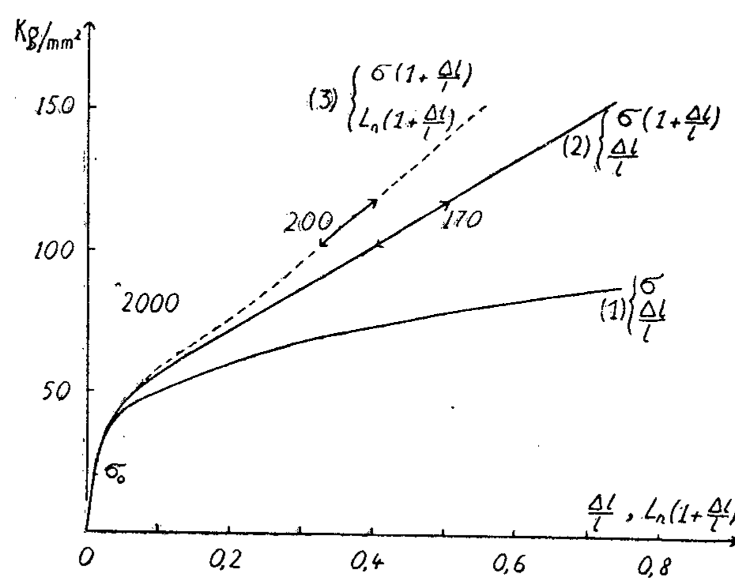


Fig. 4.

Fig. 1. — Variations de la pente des courbes de traction de polycristaux d'Al-Mg.
Fig. 2. — Variations de la pente des courbes de traction de divers métaux.
Fig. 3. — Variation de la pente d'une courbe de traction d'acier inoxydable 18/10.
Fig. 4. — Acier inoxydable 18/10.
I. Courbe expérimentale. II. Courbe corrigée de la réduction de section. III. Déformations naturelles.

Dans la première partie de la déformation plastique, que l'on peut donc appeler « *élastique-plastique* », la pente de la courbe décroît; les relations que nous avions proposées ([9]) pour représenter les courbes de traction d'aluminium

raffiné de diverses grosseurs de grain montrent qu'au point de transition la pente est toujours voisine de E/100. La figure 1 représente la variation de la pente en fonction de l'allongement pour des alliages à diverses teneurs en magnésium; les courbes se déplacent vers la droite quand cette teneur croît car l'effet des impuretés est d'augmenter l'allongement de transition ([10]), mais la pente en ce point reste sensiblement égale à E/100. Ce phénomène n'est pas particulier à l'aluminium et cette valeur caractéristique se retrouve pour des métaux aussi différents que le cuivre, le fer, le zinc et même l'élinvar (*fig.* 2). On peut donc, d'une manière générale, considérer que dans le premier domaine de déformation plastique le taux de consolidation décroît jusqu'au centième du module élastique.

Au-delà du point de transition, dans le domaine *complètement plastique*, la pente décroît plus rapidement par suite du relâchement des tensions dû à l'arrachement des dislocations bloquées ([11]); mais, si ce phénomène n'intervient pas, la courbe ne présente pas de point de transition tel que nous l'avions défini ([2]) : c'est le cas des monocristaux à très basse température ([12]). L'acier inoxydable peut être considéré comme un métal dont les propriétés à l'ambiante sont comparables à celles de l'aluminium à basse température; effectivement, le point de transition est rejeté très loin et nous ne l'avons pas trouvé avant la rupture.

Dans le cas d'un acier 18/10 filé et bien recristallisé, la pente décroît dans le premier domaine, comme pour les autres métaux, mais arrivée à une valeur voisine de E/100 elle reste constante (*fig.* 3). La courbe, corrigée de la réduction de section et rapportée aux allongements naturels (*fig.* 4) est donc une droite dont la pente peut être considérée comme *un module de plasticité* : $P = E/100$. Mais, à la température ambiante, nous n'avons observé ce cas qu'avec l'acier inoxydable; pour les autres métaux, la pente décroît d'autant plus vite que la température de fusion est plus basse (comparaison de Cu et Al, *fig.* 2); avec le plomb étiré à l'ambiante, la valeur E/100 n'est même pas atteinte avant l'apparition de la baisse du taux d'écrouissage. Pour l'aluminium, où la décroissance de la pente est sensiblement hyperbolique, la courbe peut être définie dans ce dernier domaine par la relation

$$\sigma = \sigma_p + P\,\varepsilon_p\,L_n\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_p}\right),$$

l'indice p étant relatif au point de transition.

En conclusion, après une portion « *pseudo-élastique* » (glissements tous réversibles) et une portion « *élastique-plastique* » (seulement quelques glissements réversibles), la pente des courbes de déformation atteint, au point de transition, une valeur égale au centième du module élastique; on est alors dans le domaine *complètement plastique* et la vitesse de déformation reste constante si la température est assez basse; sinon, la consolidation croît moins vite et la

courbe réelle s'infléchit à partir de la droite de déformation plastique théorique.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) Il correspond à un brusque changement de courbure : de — 2 000 à — 3 000 kg/mm² pour $\varepsilon_p = 1,5\%$ dans l'aluminium, 99,99 %; de — 300 à — 1 000 kg/mm² pour $\varepsilon_p = 7\%$ dans le cuivre de la plus haute pureté commerciale.

(2) C. CRUSSARD et B. JAOUL, *Rev. Metal.*, 47-8, 1950, p. 589.

(3) B. JAOUL, *Colloque UITAM*, Madrid, Septembre 1955, Springer, Berlin.

(4) B. JAOUL, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3039.

(5) D'après les courbes de traction de monocristaux déformés à la température ambiante publiées par Rosi (6), ce résultat est également valable pour le cuivre et l'argent.

(6) F. D. ROSI, *J. Metals (Trans.)*, 6-9, 1954, p. 1009.

(7) G. SACHS, *V. D. I.*, 72, 1929, p. 34.

(8) A. SHELTON et H. FORD, *J. Iron and Steel Inst.*, 182, 1956, p. 160.

(9) B. JAOUL, *Pub. Sc. Tech. Minist. Air*, n° 290, 1954, p. 17.

(10) B. JAOUL, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 595.

(11) J. FRIEDEL, *Phil. Mag.*, 7-46, 1955, p. 1169.

(12) T. H. BLEWITT, R. R. COLTMAN et J. K. REDMAN, *Defects in cristalline Solids*, Ed. *Phys. Soc. London*, 1955, p. 369.

RADIOASTRONOMIE. — *L'interféromètre à antennes multiples de la Station de Nançay.* Note de MM. **ÉMILE-JACQUES BLUM, ANDRÉ BOISCHOT** et **MICHEL GINAT**, présentée par M. André Danjon.

Un interféromètre à antennes multiples de 700 m de long a été construit à la Station de Nançay. Il fonctionne sur la longueur d'ondes 1,77 m et possède un pouvoir séparateur de 7',5. Des observations journalières du Soleil commencées avec cet instrument permettent de localiser des centres solaires d'activité radioélectrique.

Un grand instrument méridien destiné à des observations de radioastronomie a été construit à la Station de Recherches de Nançay; c'est un interféromètre à antennes multiples fonctionnant sur longueurs d'onde métriques.

Sous sa forme actuelle, l'appareil comprend huit miroirs paraboliques de 5 m de diamètre, à monture méridienne, disposés régulièrement sur une base Est-Ouest de 700 m de longueur. L'énergie reçue par chaque miroir est transmise à un préamplificateur placé au voisinage et accordé sur la fréquence de 169 MHz ($\lambda = 1,77$ m). Ces préamplificateurs relèvent le niveau du signal qui est ensuite transmis par un système convenable de câbles coaxiaux, jusqu'au centre de la base où se trouve le récepteur proprement dit et le dispositif d'enregistrement. La bande passante haute fréquence est de 2,5 MHz et le facteur de bruit de l'ordre de 3 (4,6 db).

Le diagramme de rayonnement de cet interféromètre comprend une série de lobes espacés de 1° environ dans le plan Est-Ouest contenant

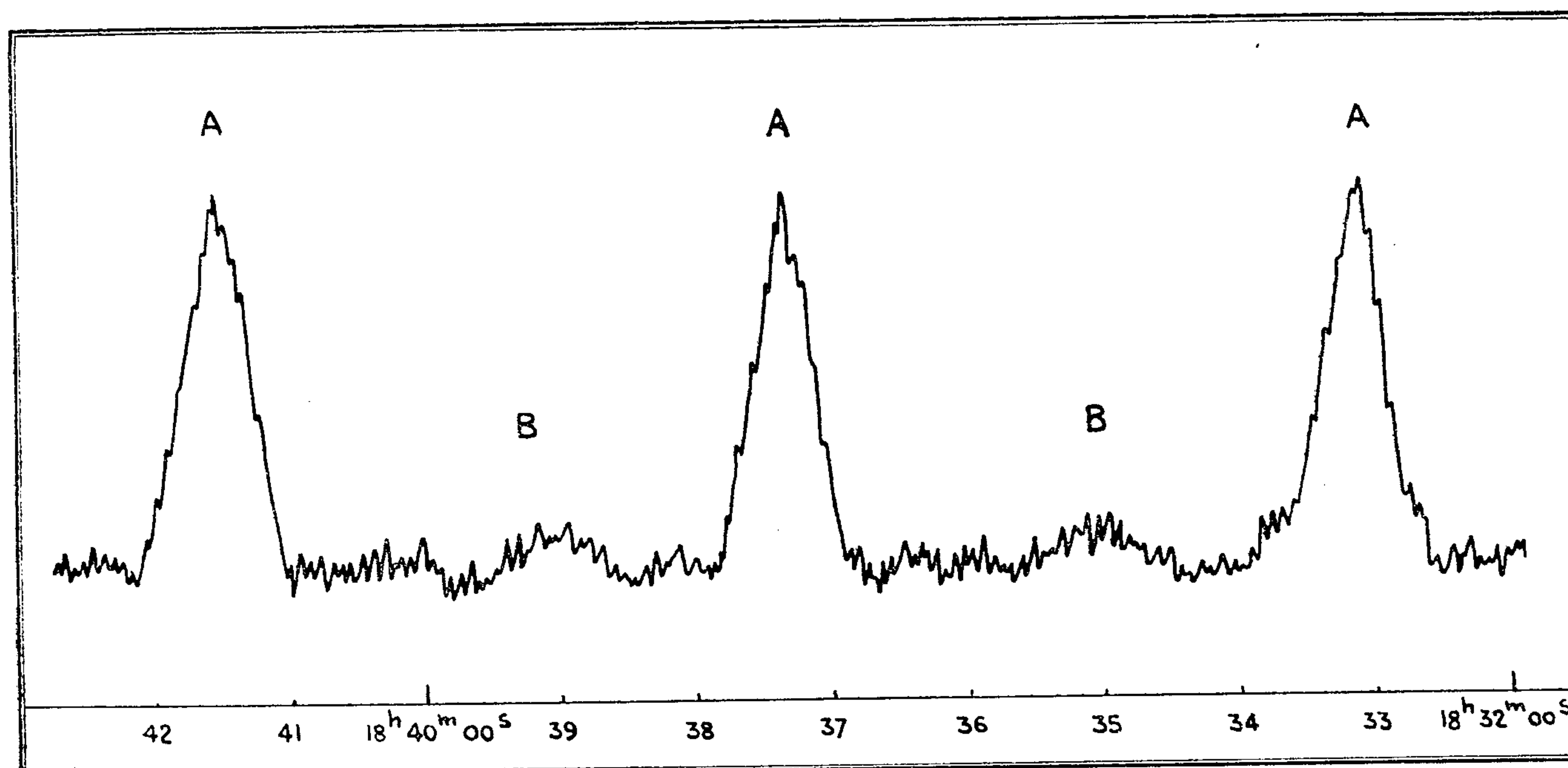


Fig. 1.

A. Passage de la radiosource de la Vierge, NGC 4486.
B. Passage d'une radiosource de faible intensité.
Les heures sont indiquées en temps universel

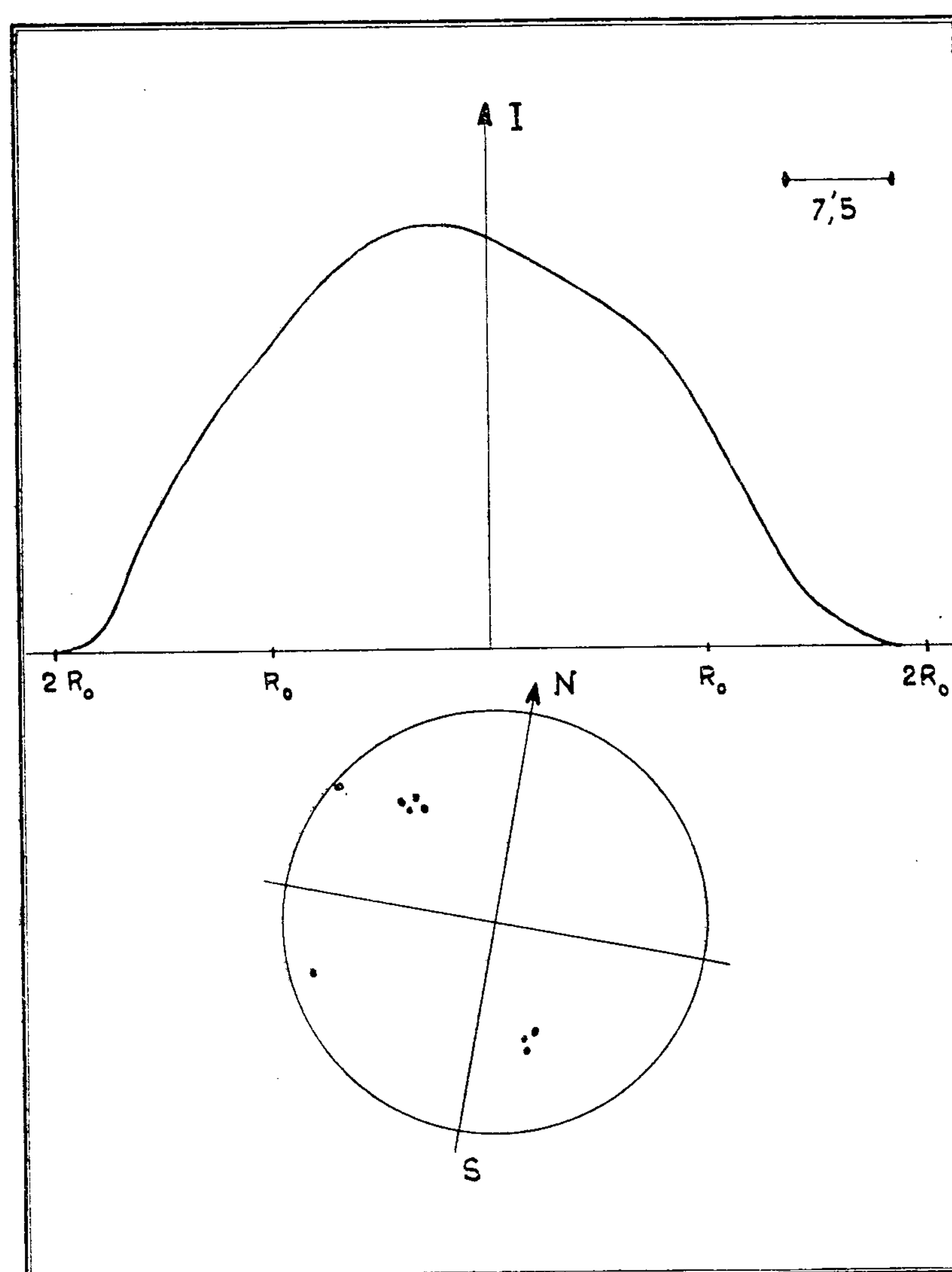


Fig. 2

la direction de visée; leur ouverture à demi-puissance est de 7',5 dans le même plan et de 30° approximativement dans le plan méridien.

Dans la direction Est-Ouest cet appareil possède un pouvoir séparateur comparable à celui d'un miroir unique de 700 m d'ouverture à condition que le diamètre de la source observée soit inférieur à la distance angulaire entre les lobes : c'est le cas du Soleil et des radiosources les plus intenses.

Cet interféromètre est le plus grand appareil à lobes séparés existant actuellement; sur une longueur d'onde plus courte ($\lambda = 21$ cm), Christiansen [1] a construit en Australie un instrument du même type long de 200 m. Le principe de fonctionnement de ces interféromètres avait été proposé par Steinberg et Touren [2], et leur étude théorique a été faite par J. Arsac [3].

Une source radioélectrique qui progresse, par suite du mouvement diurne, dans le diagramme de réception de l'appareil conduit à un enregistrement du type indiqué figure 1 si son diamètre apparent est faible devant l'ouverture des lobes élémentaires. Par contre, le Soleil dont le diamètre apparent radioélectrique est voisin de 45' donne en passant devant l'un des lobes de l'interféromètre des enregistrements tels que ceux

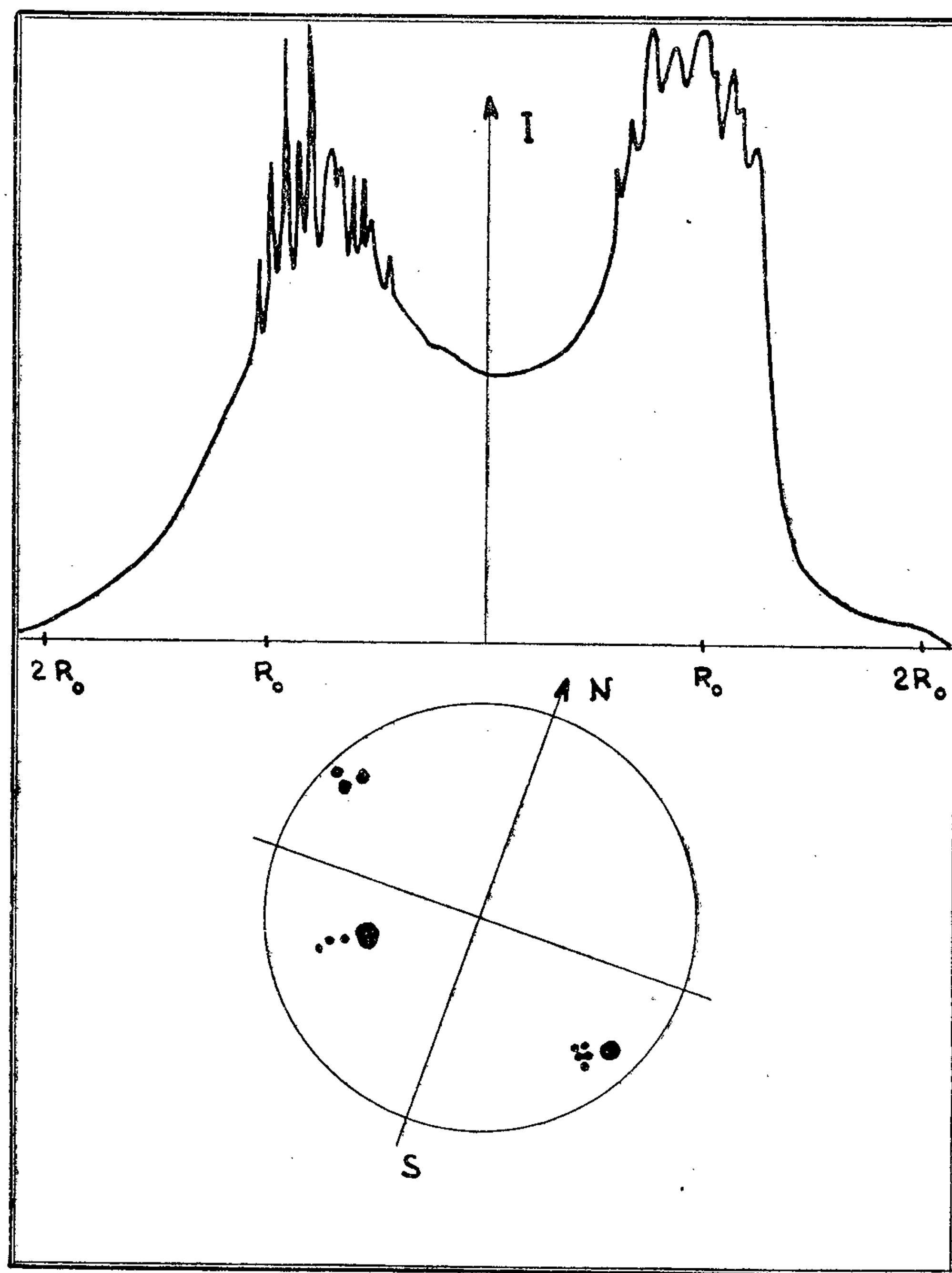


Fig. 3.

des figures 2 et 3. Ainsi la figure 2 a été obtenue le 14 juin 1956 alors que le Soleil ne présentait que des centres d'émission peu actifs. La figure 3 a été obtenue le 29 mai 1956 et montre au contraire deux centres d'émission radioélectrique assez actifs, l'un sur le bord Est, l'autre sur le bord Ouest. Les positions des taches, d'après les cartes établies par le Service Solaire de l'Observatoire de Meudon aux jours correspondants sont aussi représentées à la même échelle. Ces figures permettent de localiser dans la direction Est-Ouest les centres d'émission radioélectrique solaire et de les rattacher éventuellement à des centres d'activité optiques.

L'instrument qui vient d'être décrit est une partie d'un ensemble plus important qui comprendra sous sa forme définitive 32 antennes paraboliques réparties sur une base Est-Ouest de 1500 m de longueur. Il est destiné à des observations journalières du Soleil qui ont été commencées le 25 mai 1956. Il doit, en particulier, au cours de l'Année Géophysique, apporter des renseignements sur la position sur le disque solaire des taches radioémissives dont l'influence sur l'activité géomagnétique a été reconnue par J. F. Denisse (4) et P. Simon (5). Il sera utilisé également à une étude des radiosources : mesures des positions et des dimensions.

(1) W. N. Christiansen et J. A. Warburton, *Aust. J. Phys.*, 6, 1953, p. 190.
(2) A. Touren, *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1950.
(3) *Optica Acta*, 2, 1955, p. 112.
(4) *Ann. Géophys.*, 8, 1952, p. 55.
(5) *Thèse*, Paris, 1956.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une démonstration élémentaire des inégalités causales de Wigner*. Note (*) de M. **André Martin**, présentée par M. Louis de Broglie.

On calcule directement à partir de l'équation de Schrödinger les dérivées des déphasages. Les expressions obtenues conduisent aux inégalités causales que Wigner a déduites de la théorie de la matrice R et permettent en outre le calcul effectif des dérivées à partir de la fonction d'onde à une énergie donnée.

Partant de la théorie de la matrice R, dont les propriétés analytiques sont fondées sur le principe de causalité, E. P. Wigner (1) a obtenu une série d'inégalités auxquelles doivent satisfaire les déphasages qui interviennent dans un problème de diffusion, lorsque l'interaction a une portée finie r_0. Nous nous proposons ici d'établir directement ces inégalités à partir de l'équation de Schrödinger. En effet, grâce à cette équation, la connaissance de la fonction d'onde à un instant donné détermine complètement l'évolution de cette fonction d'onde aux instants postérieurs; les solutions satisfont donc automatiquement aux conditions de causalité non relativistes. La méthode que nous emploierons s'inspire de celle qui fait apparaître l'approximation « indépendante de forme » dans la diffusion nucléon-nucléon aux basses énergies.

Écrivons l'équation de Schrödinger à deux énergies

$$(1)\qquad \begin{cases} \left[-\dfrac{\partial^2}{\partial r^2}+\dfrac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-k^2\right]u_l(k,r)=0, \\ \left[-\dfrac{\partial^2}{\partial r^2}+\dfrac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-k'^2\right]u_l(k',r)=0. \end{cases}$$

Nous en tirons

$$(2)\qquad u_l(k',r)\frac{\partial^2}{\partial r^2}u_l(k,r)-u_l(k,r)\frac{\partial^2}{\partial r^2}u_l(k',r)+(k^2-k'^2)u_l(k,r)u_l(k',r)=0.$$

Par intégration de l'équation (2) jusqu'à une distance r_0 supérieure à la portée du potentiel nous obtenons

$$(3)\qquad \left[u_l(k',r)\frac{\partial u_l(k,r)}{\partial r}-u_l(k,r)\frac{\partial u_l(k',r)}{\partial r}\right]_{r=r_0}+(k^2-k'^2)\int_0^{r_0}u_l(k,r)\,u_l(k',r)\,dr=0.$$

Après division de (3) par $k'-k$ nous faisons tendre les deux énergies l'une vers l'autre :

$$(4)\qquad \left[\frac{\partial u_l}{\partial k}\frac{\partial u_l}{\partial r}-u_l\frac{\partial^2 u_l}{\partial r\,\partial k}\right]_{r=r_0}-2k\int_0^{r_0}u_l^2\,dr=0.$$

A partir de $r=r_0$, u_l coïncide avec la solution sans potentiel :

$$u_0=\sin(kr+\delta_0),$$
$$u_1=\cos(kr+\delta_1)-\frac{\sin(kr+\delta_1)}{kr},$$

si nous nous limitons aux états S et P.

Par suite l'équation (4) pourra s'écrire, après substitution de ces expressions :

$$(5)\qquad \begin{cases} \text{— dans le cas } l=0 : \\ \dfrac{d\delta_0}{dk}=-r_0+\dfrac{1}{2k}\sin 2(kr_0+\delta_0)+2\displaystyle\int_0^{r_0}u_0^2\,dr; \\ \text{— dans le cas } l=1 : \\ \dfrac{d\delta_1}{dk}=-r_0+\dfrac{1-\cos 2(kr_0+\delta_1)}{k^2r_0}+\dfrac{\sin 2(kr_0+\delta_1)}{2k}+2\displaystyle\int_0^{r_0}u_1^2\,dr. \end{cases}$$

Par suppression des intégrales manifestement positives ces équations deviennent les inégalités de Wigner.

Une telle démonstration s'étend sans difficulté au cas d'une interaction non locale hermitienne dont les éléments de matrice $\langle r|V|r'\rangle$ sont nuls pour r ou $r'>r_0$.

Par ailleurs les équations (5) permettent, lorsqu'on a obtenu la fonction d'onde relative à une énergie donnée, de calculer effectivement les dérivées des déphasages, ce qui fournit une vérification intéressante des calculs numériques.

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 145.

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Sur certaines hypothèses simplificatrices qui engendrent la notion de conservation de l'énergie dans les domaines où elles sont applicables.* Note de MM. **Paul Renaud, Maurice Joly** et **Dikran G. Dervichian**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le couplage de deux systèmes à un seul paramètre variable implique un certain nombre d'hypothèses quantitatives simplificatrices relatives à la définition des systèmes, à leur isolement et à leur couplage. On explicite leur ensemble en un schéma d'interaction I qui, associé à la définition quantitative de l'énergie, en entraîne la conservation.

On a décrit précédemment [1] un schéma W où la notion habituelle d'énergie se confond avec une notion de quantité de cause mise en jeu au cours des modifications à un paramètre a d'un système physique dépourvu d'interactions internes. Nous construirons ici un second schéma, I, destiné à représenter l'interaction pure dans le cas le plus simple, à grande généralité, où deux tels systèmes Σ et Σ' présentent des modifications concomitantes M et M', chacune à un paramètre (a et a') dont l'une peut être considérée à ε près comme la seule cause de l'autre et la cause d'elle seule. Comme dans le schéma W, on construit ici Σ et Σ' en associant des séries de systèmes élémentaires S_i et S (fonctions seulement chacun d'un paramètre a_i ou a'_i) identiques entre eux et sans interactions. On suppose que S_i est couplé à un seul S'_i et réciproquement de façon telle que la modification M_i de S_i suffise à ε près à entraîner celle M de S'_i à l'exclusion de toute autre. Une correspondance biunivoque relie a_i à a'_i au cours de toutes leurs modifications. On postule que l'on peut les choisir de telle sorte qu'il existe un domaine D, même petit, où leurs variations sont proportionnelles entre elles. Cette hypothèse est une extension de celle de proportionnalité des effets aux causes [1].

L'énergie E, considérée comme quantité de cause, est proportionnelle [1] au produit de l'extension n (nombre des systèmes S_i) par un coefficient d'intensité p. Si l'on représente par E_i et E'_i les produits correspondant aux modifications M_i et M'_i, nos hypothèses entraînent la relation

$$E_i = KE'_i \tag{1}$$

car les extensions sont unitaires et les variations d'intensité Δa_i et $\Delta a'_i$ proportionnelles. On a supposé que les S_i et S'_i sont sans interaction avec leurs voisins respectifs. On introduit de plus l'hypothèse simplificatrice que leur réunion, pour construire Σ et Σ', conserve la loi du couplage élémentaire. Par suite, en appliquant la relation (1) au couplage des systèmes Σ et Σ', on obtient

$$E = nE_i = nKE'_i = KE', \tag{2}$$

où E et E' sont les produits relatifs aux modifications M et M'. La relation (2)

exprime la proportionnalité des effets aux causes quelles que soient l'extension et l'intensité à l'intérieur du domaine D. Lorsque K est déterminé, une seule observation, soit sur Σ soit sur Σ' fournit la grandeur des deux modifications M et M' ainsi que E et E'. Un choix convenable des échelles de a_i et a'_i donne même valeur numérique à E et E', et

$$K = \pm 1. \tag{3}$$

Signe de K. — Considérons deux systèmes Σ et Σ' couplés ou non, identiques par construction et soumis à ε près aux mêmes causes extérieures. Si Δa et $\Delta a'$ sont égaux à ε' près et de même signe malgré la différence ε entre les causes, les systèmes sont indépendants. Au contraire, si la différence ε suffit pour que Δa et $\Delta a'$ aient des signes opposés, on dit que les deux systèmes sont couplés. (Dans ce cas, en l'absence de ε, Δa et $\Delta a'$ sont nuls.) Ainsi, une définition complète du couplage pur adjoint la relation $\Delta a + \Delta a' = 0$ à l'ensemble des hypothèses déjà admises. Les deux systèmes Σ et Σ' étant identiques, ainsi que leur système de référence, la relation de signe entre E et Δa est la même qu'entre E' et $\Delta a'$. Donc, le cas de systèmes identiques indépendants correspond à $K = +1$ et le cas du couplage à $K = -1$. L'équation (2) prend alors la forme

$$E + E' = 0. \tag{4}$$

Cette définition du couplage par $\Delta a + \Delta a' = 0$ ne peut être étendue à deux systèmes Σ et Σ' dont les paramètres sont de natures différentes. Pour tourner cette difficulté, on représentera tout couplage par la relation $K = -1$ ou $E + E' = 0$. Ce changement de signe de l'énergie symbolise la distinction entre la cause et l'effet. Nous l'adopterons dans la construction du schéma I pour tous les systèmes isolés du type $(\Sigma\Sigma')$.

Signe de Δa. — Soit un système Σ dont l'état initial correspond à la valeur a_0 du paramètre a. Au lieu d'une modification M de ce système, considérons une suite de modifications $M_1, M_2, \ldots, M_r$ définies par $\Delta_1 a, \Delta_2 a, \ldots, \Delta_r a$. On peut écrire $a = a_0 + \Delta_1 a + \ldots + \Delta_r a$ si l'on attribue un sens algébrique aux $\Delta_j a$. Si les $\Delta_j a$ étaient pris en valeur absolue, $\Delta a = \Delta_1 a + \Delta_2 a + \ldots + \Delta_r a$ représenterait le « chemin » parcouru par le système et non la variation de son état, lequel, par hypothèse, est défini d'une manière biunivoque par la valeur du paramètre a. Cette convention, adoptée dans le schéma I évite d'introduire un paramètre supplémentaire, le « chemin parcouru ».

Signe de E. — Lorsqu'une relation de signe entre E et Δa a été adoptée pour une modification quelconque d'un système, le plus simple est de la maintenir pour toutes les modifications du système, quels que soient les signes des Δa successifs. Dans ces conditions, la somme $E = E_1 + \ldots + E_r$ fournit une valeur de E qui est une fonction de Δa seul, c'est-à-dire du changement de l'état du système Σ, non du chemin parcouru par lui.

Cycles. — Chaque fois qu'un système Σ revient à son état initial après un certain nombre de transformations, on a $\Delta_1 a + \Delta_2 a + \ldots + \Delta_r a = 0$, ce qui entraîne

$$E_1 + E_2 + \ldots + E_r = 0. \quad (5)$$

Mesures. — Cette propriété des cycles est valable pour un système Σ, quel que soit le système Σ' en compagnie duquel il le décrit, ceci parce qu'il est à un seul paramètre. Supposons que Σ soit successivement couplé avec Σ' et Σ'_1 pour une même modification Δa, les valeurs E' et E'_1 seront égales d'après les équations (4) et (5). Le système Σ permet de mesurer les valeurs des énergies E', E'_1, ... correspondant aux évolutions d'une série de systèmes Σ', Σ'_1, ... avec lesquels il peut effectuer des modifications couplées. De la même manière Σ' peut servir d'appareil de mesure pour comparer les évolutions des systèmes de type Σ avec lesquels il peut être couplé.

Si une expérience implique un écart aux équations précédentes, elle conduit à l'introduction d'un paramètre supplémentaire dont la valeur est proportionnelle aux aberrations par rapport au schéma I. Nous ne considérerons ici que le cas où ces paramètres supplémentaires sont nuls.

Transfert d'énergie. — Considérons un système Σ qui, convenablement couplé, est capable de décrire un cycle composé de deux modifications successives mettant en jeu E_1 et E_2. Soit Σ' le système associé à Σ au cours de la première modification et Σ'' le système associé au cours de la deuxième. Si les couplages $(\Sigma\Sigma')$ et $(\Sigma\Sigma'')$ satisfont aux hypothèses du schéma I, les équations (4) et (5) entraînent $E' + E_1 = 0$, $E_2 + E'' = 0$, $E_1 + E_2 = 0$; d'où l'on déduit $E' + E'' = 0$. Ainsi, une grandeur (valeur absolue du produit E) mesurée sur le système Σ' se retrouve, avec la même valeur, sur le système Σ''. De plus, cette grandeur est apparue de façon transitoire sur Σ. On dit volontiers, en donnant à E une personnalité, que l'énergie est passée de Σ' à Σ'' à travers Σ. C'est cette propriété que l'on désigne par conservation de l'énergie.

Conclusion. — Le schéma I n'est pas quelconque, c'est le schéma le plus simple possible, puisqu'il est fondé sur la proportionnalité des causes aux effets. Il explicite les opérations intellectuelles (séparation et limitation des paramètres, choix des signes, etc.) qui sont successivement effectuées quand on construit la représentation d'un couplage. C'est, en fait, le schéma que l'on trouve sous-jacent aux définitions des diverses formes d'énergie et auquel on a toujours fini par se rallier, souvent après maints tâtonnements, au cours du développement de la physique. Son emploi entraîne la conservation de l'énergie dans tous les cas où il est appliqué.

(1) P. Renaud, M. Joly et D. G. Dervichian, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1603.

CHALEUR. — *Nouvelle méthode de mesure du facteur total d'émission et du coefficient d'accommodation d'une surface.* Note (*) de M. **Marcel Devienne**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La méthode consiste à utiliser deux plaquettes identiques disposées dans une enceinte isotherme; un couple différentiel à fils très fins, branché sur un galvanomètre et dont les soudures sont fixées sur les faces arrière des plaquettes, fournit la différence de température $\Delta\theta$ entre les deux plaquettes.

Si l'on éclaire l'une des plaquettes par une source rayonnante et si l'on fait un vide poussé ($< 10^{-5}$ mm) dans l'enceinte, on mesure une différence de température $\Delta\theta_0$ donnée par la relation

$$W = 2\xi\varepsilon\Delta\theta_0, \tag{1}$$

W désignant l'énergie absorbée par unité de surface de la plaque et par seconde, ξ le coefficient de rayonnement du corps noir, ε le facteur total d'émission de la plaque.

Pour éviter d'avoir à mesurer l'énergie W, on refait la même mesure en noircissant la face arrière de la plaquette exposée au rayonnement; on a alors

$$W = (1+\varepsilon)\xi\Delta\theta'_0. \tag{2}$$

Les relations (1) et (2) permettent de calculer ε

$$\varepsilon = \frac{\Delta\theta'_0}{2\Delta\theta_0 - \Delta\theta'_0} = \frac{n'_0}{2n_0 - n'_0}, \tag{3}$$

n_0 et n'_0 désignant les dérivations observées au galvanomètre.

On notera que le facteur d'absorption α de la plaquette pour le rayonnement de la source éclairante peut également s'obtenir en recevant ce rayonnement sur la face noircie de la plaquette et notant la nouvelle déviation n''_0; on a alors $\alpha = n'_0/n''_0$.

La mesure du coefficient d'accommodation a de chaque face de la plaquette, pour un gaz de pression donnée, s'obtiendra en mesurant la différence de température $\Delta\theta'''_0$, entre la plaquette non éclairée et celle éclairée par le même rayonnement que plus haut, mais placée, non plus dans un vide absolu, mais dans le gaz à la pression considérée ([1]). L'équation (1) devra être alors remplacée par la relation

$$W = 2\varepsilon\xi\Delta\theta'''_0 + 2aK\Delta\theta'''_0, \tag{4}$$

K désignant la capacité calorifique du gaz qui heurte, par seconde, l'unité de surface de la plaque.

Pour un gaz monoatomique, on a $K = (1/2)nv_a k$, n désignant le nombre de molécules par unité de volume du gaz à la pression de mesure, v_a la vitesse

arithmétique moyenne des molécules à la température considérée, k la constante de Boltzmann.

Des équations (4) et (1) on déduit aisément le rapport ε/a :

$$(5) \qquad \frac{\varepsilon}{a} = \frac{K\Delta\theta_0'''}{\xi(\Delta\theta_0 - \Delta\theta_0''')} = \frac{K n_0'''}{\xi(n_0 - n_0''')}.$$

Cette dernière équation, combinée à (3) fournit la valeur du coefficient d'accommodation a.

La méthode, on le voit, permet la mesure du coefficient d'accommodation de la plaque pour divers gaz à différentes pressions; elle ne nécessite, ni la mesure de l'énergie captée par la surface, ni l'étalonnage du thermo-couple différentiel; elle se ramène à de simples mesures des déviations du galvanomètre associé à ce thermocouple.

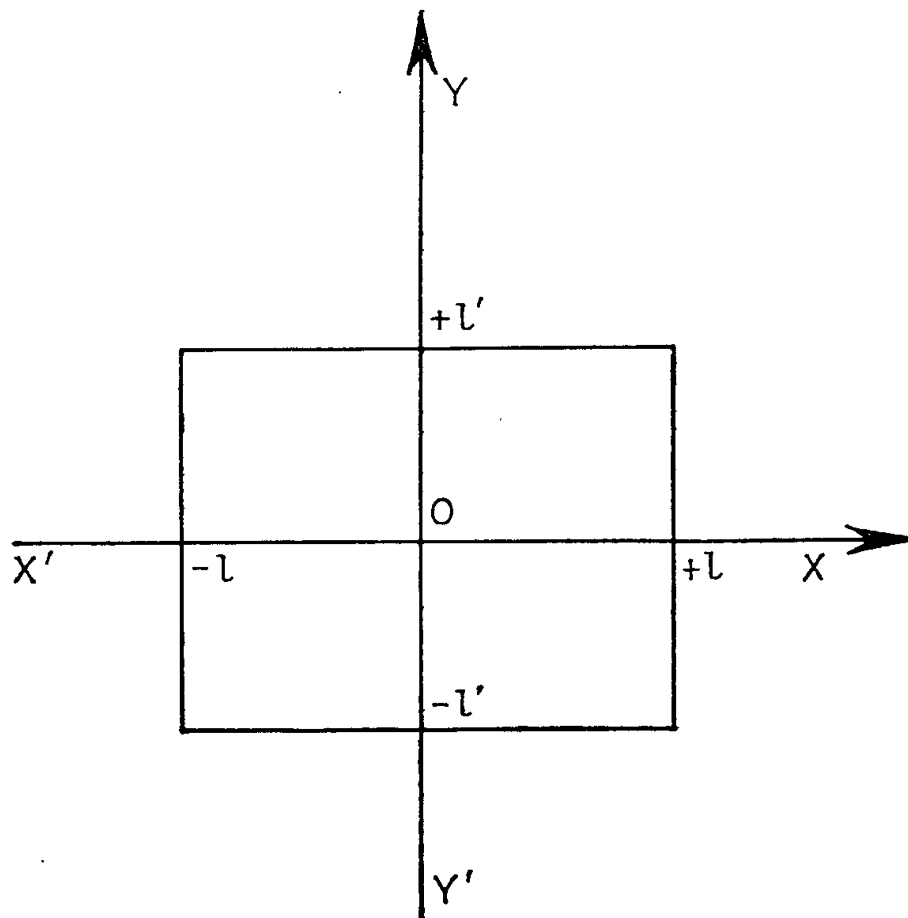
(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) Le gaz est évidemment supposé non absorbant pour le rayonnement de la source.

THERMOCINÉTIQUE. — *Contribution à l'étude de la répartition des températures et des pertes de chaleur dans le sol en régime permanent.* Note (*) de M. **Pierre Destable**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous montrons ici, dans un but de simplification, la possibilité de définir la répartition des températures et des flux dans l'épaisseur de la paroi par la seule connaissance des températures mesurées aux quatre sommets du rectangle de base.

Considérons une installation de base rectangulaire de longueur $2l$ et de largeur $2l'$ dont le centre géométrique coïncide avec l'origine O d'un système de coordonnées $(x'Ox, y'Oy)$.



Si $\theta(x=l, y=l', z=0)$, $\theta(x=-l, y=l', z=0)$, $\theta(x=l, y=-l', z=0)$ et $\theta(x=-l,\ y=-l',\ z=0)$ sont les températures mesurées aux quatre sommets du rectangle de base de coordonnées $(x=\pm l,\ y=\pm l',\ z=0)$, la température du sol en un point de coordonnées quelconques x, y, z est donnée par l'expression [1], [2], [3]

$$
\ldots, y, z) = \sum_{K=0}^{K=\infty} \sum_{K'=0}^{K'=\infty} \left\{
\begin{aligned}
& \frac{\cos\alpha x}{\cos\alpha l}\,\frac{\cos\beta y}{\cos\beta l'} \left[\frac{\theta\begin{pmatrix} x=l \\ y=l' \\ z=0 \end{pmatrix} + \theta\begin{pmatrix} x=-l \\ y=l' \\ z=0 \end{pmatrix} + \theta\begin{pmatrix} x=l \\ y=-l' \\ z=0 \end{pmatrix} + \theta\begin{pmatrix} x=-l \\ y=-l' \\ z=0 \end{pmatrix}}{4} \right] \\
& + \frac{\sin\alpha x}{\sin\alpha l}\,\frac{\sin\beta y}{\sin\beta l'} \left[\frac{\theta\begin{pmatrix} x=l \\ y=l' \\ z=0 \end{pmatrix} + \theta\begin{pmatrix} x=-l \\ y=-l' \\ z=0 \end{pmatrix} - \theta\begin{pmatrix} x=l \\ y=-l' \\ z=0 \end{pmatrix} - \theta\begin{pmatrix} x=-l \\ y=l' \\ z=0 \end{pmatrix}}{4} \right] \\
& + \frac{\sin\alpha x}{\sin\alpha l}\,\frac{\cos\beta y}{\cos\beta l'} \left[\frac{\theta\begin{pmatrix} x=l \\ y=l' \\ z=0 \end{pmatrix} + \theta\begin{pmatrix} x=l \\ y=-l' \\ z=0 \end{pmatrix} - \theta\begin{pmatrix} x=-l \\ y=l' \\ z=0 \end{pmatrix} - \theta\begin{pmatrix} x=-l \\ y=-l' \\ z=0 \end{pmatrix}}{4} \right] \\
& + \frac{\cos\alpha x}{\cos\alpha l}\,\frac{\sin\beta y}{\sin\beta l'} \left[\frac{\theta\begin{pmatrix} x=l \\ y=l' \\ z=0 \end{pmatrix} + \theta\begin{pmatrix} x=-l \\ y=l' \\ z=0 \end{pmatrix} - \theta\begin{pmatrix} x=l \\ y=-l' \\ z=0 \end{pmatrix} - \theta\begin{pmatrix} x=-l \\ y=l' \\ z=0 \end{pmatrix}}{4} \right]
\end{aligned}
\right\} e^{-\gamma z},
$$

avec

$$
\alpha = \frac{(4K+1)}{4l}\pi, \qquad \beta = \frac{(4K'+1)}{4l'}\pi \qquad \text{et} \qquad \gamma^2 = \alpha^2 + \beta^2.
$$

Le flux de chaleur instantané passant dans le sol à travers le plan horizontal d'ordonnée $z=0$ confondu avec l'origine est

$$
q = -\lambda \int_{-l}^{+l} \int_{-l'}^{+l'} \frac{\partial\theta}{\partial z}(z=0)\,dx\,dy,
$$

$$
q = 4ll'h \left\{ V_a - \frac{\theta\begin{pmatrix} x=l \\ y=l' \\ z=0 \end{pmatrix} + \theta\begin{pmatrix} x=l \\ y=-l' \\ z=0 \end{pmatrix} + \theta\begin{pmatrix} x=-l \\ y=l' \\ z=0 \end{pmatrix} + \theta\begin{pmatrix} x=-l \\ y=-l' \\ z=0 \end{pmatrix}}{4} \right\},
$$

h étant le coefficient de convection et V_a la température du fluide baignant la surface du sol.

On constate que la température moyenne

$$
\theta_m = \frac{\theta\begin{pmatrix} x=l \\ y=l' \\ z=0 \end{pmatrix} + \theta\begin{pmatrix} x=l \\ y=-l' \\ z=0 \end{pmatrix} + \theta\begin{pmatrix} x=-l \\ y=l' \\ z=0 \end{pmatrix} + \theta\begin{pmatrix} x=-l \\ y=-l' \\ z=0 \end{pmatrix}}{4}
$$

qui intervient dans la formule est la température au centre de l'installation, c'est-à-dire en $(x=y=z=0)$ qui est indépendante de la répartition superficielle.

La présence de l'exponentielle dans l'expression représentant la température du sol au point de coordonnées quelconques (x, y, z) indique que le terme d'ordre $K = K' = 0$, possède une influence prépondérante devant les termes d'ordre supérieurs. Ceux-ci devenant rapidement négligeables lorsque la profondeur z augmente. L'expression de la température devenant en particulier au centre

$$\theta(x = y = 0, z) = \frac{1}{2}\theta_m e^{-\frac{\pi}{4} z \frac{1}{ll'}\sqrt{l^2+l'^2}}.$$

Nous remarquons évidemment que l'influence superficielle se fait sentir à une profondeur d'autant plus grande que les dimensions de l'installation sont grandes, la température du sol devenant uniforme lorsque les dimensions deviennent infinies. Pour deux installations de surface égale, l'influence en profondeur sera fonction du support des côtés du rectangle de base.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(¹) M. Veron, *Cours de thermique du C. N. A. M.*

(²) M. Parodi, *Cours de Mathématiques appliquées à l'Art de l'ingénieur du C. N. A. M.*

(³) P. Destable, *Étude des pertes de chaleur dans le sol dans les installations thermique et les locaux d'habitation* (inédit).

THERMODYNAMIQUE. — *Influence d'un champ électrique sur la température de transition des transformations du premier et deuxième ordre.* Note de Mme **Lydia Reinisch**, présentée par M. Jean Cabannes.

Considérons une transformation du premier ordre de la phase stable à basse température A à la phase stable à haute température B. Soient G l'enthalpie libre et T_0 la température de transition en absence de champ électrique et γ l'enthalpie libre et T_1 la température de transition en présence du champ électrostatique E. On a alors

$$G = U - TS + pv \qquad \text{et} \qquad \gamma = G + \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}$$

lorsqu'on ne se trouve pas dans le domaine de la saturation électrique.

ε désigne la constante diélectrique statique.

A la température T_1 on aura pour chaque phase et par centimètre cube

$$\gamma_A(T_1) = G_A(T_1) + \frac{\varepsilon_A(T_1)E^2}{8\pi},$$

$$\gamma_B(T_1) = G_B(T_1) + \frac{\varepsilon_B(T_1)E^2}{8\pi}.$$

Mais

$$G_A(T_1) = G_A(T_0) + (T_1 - T_0)\frac{\partial G_A(T_0)}{\partial T}$$

et

$$G_B(T_1) = G_B(T_0) + (T_1 - T_0)\frac{\partial G_B(T_0)}{\partial T}.$$

Puisque la transformation est du premier ordre, on a par définition

$$\gamma_A(T_1) = \gamma_B(T_1),$$
$$G_A(T_0) = G_B(T_0)$$

d'où

$$T_1 - T_0 = \frac{E^2 T_0[\varepsilon_A(T_1) - \varepsilon_B(T_1)]}{8\pi L}.$$

si l'on désigne par L la chaleur de transformation.

Le signe de $T_1 - T_0$ est donné par celui de $\varepsilon_A(T_1) - \varepsilon_B(T_1)$ et ne peut être fixé *a priori*.

Dans les conditions habituelles l'effet de déplacement de la température de transition est faible. Prenons comme exemple le cas de la fusion de l'eau :

$$\varepsilon_A - \varepsilon_B \sim 10, \qquad L = 80 \text{ cal/mole} = \frac{80}{18} \times 4{,}18 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$$

Ceci donne approximativement $T_1 - T_0 = (5 \times 10^{-7})E^2$ et par conséquent pour des champs de l'ordre de grandeur de 1000 V/cm $T_1 - T_0 = 5 \times 10^{-6}$ degré.

En ce qui concerne les transformations du second ordre où la règle des phases n'est pas applicable un raisonnement analogue sur les dérivées de l'enthalpie libre par rapport à la température fournit

$$T_1 - T_0 = \frac{T_0 E^2\left[\left(\frac{\partial \varepsilon_A}{\partial T}\right)_{T_1} - \left(\frac{\partial \varepsilon_B}{\partial T}\right)_{T_1}\right]}{8\pi(C_{pB} - C_{pA})},$$

où C_p désigne la chaleur spécifique à pression constante.

Contrairement au cas précédent le signe de $T_1 - T_0$ sera toujours négatif : le champ en créant du désordre dans une phase ordonnée accélérera l'installation du désordre complet. En effet, H. Fröhlich (1) a montré que dans une phase ordonnée A $\partial\varepsilon_A/\partial T > 0$ et dans une phase désordonnée B $\partial\varepsilon_B/\partial T < 0$. Le numérateur est donc toujours positif. D'autre part $C_{pB} - C_{pA}$ est toujours négatif. Ceci est facile à démontrer dans la théorie primitive de Pauling dite théorie de la rotation libre : d'après le théorème de l'équipartition de l'énergie, une molécule vibrante de la phase basse température possède par degré de liberté une chaleur spécifique de kT; la même molécule tournant librement dans la phase haute température aura une chaleur spécifique de $kT/2$ seulement. Même dans les théories des rotations gênées plus proches de la réalité physique la propriété $C_{pA} - C_{pA} < 0$ subsiste.

(1) *Theory of dielectrics*, Oxford Clarendon Press, 1950.

THERMODYNAMIQUE. — *Essais de perfectionnement des appareils à distillation solaire*. Note (*) de MM. **Jean Savornin** et **Georges Lejeune**, présentée par M. Gustave Ribaud.

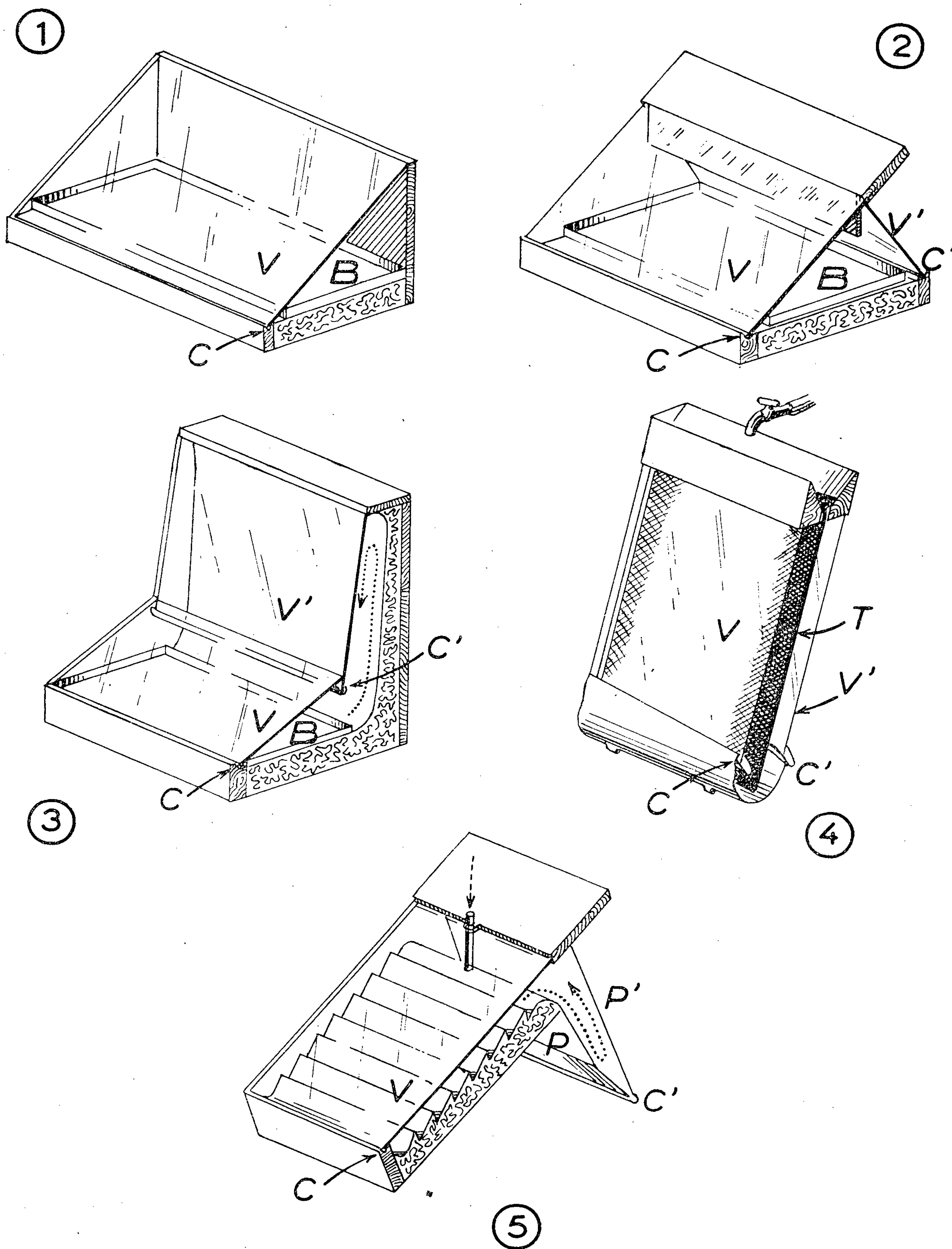
Cinq types d'appareils ont été étudiés. Le premier est une « serre » classique à toit de verre, contenant un bac évaporateur plat. Dans les autres, on a utilisé la convection pour amener l'air humide sur des surfaces de condensation froides et incliné le bac (formé de canaux ou d'un tissu absorbant) pour augmenter la surface insolée. Sauf pour le dernier modèle, pas d'augmentation sensible du rendement.

Il s'agit d'appareils servant à distiller les eaux saumâtres. Une faible quantité d'eau est placée dans un bac plat à fond noirci (« évaporateur ») à l'intérieur d'une serre : enceinte calorifugée recouverte d'une vitre. Les rayons solaires traversent le verre, et échauffent l'eau qui s'évapore; la vapeur formée se condense sur une surface inclinée (« condenseur ») relativement froide, en général constituée par la vitre elle-même. La température de l'eau atteint dans le bac 50 à 60° C, la température extérieure étant de 20 à 30°.

Nous avons cherché à augmenter la quantité d'eau distillée pour une même surface insolée, en facilitant les mouvements de convection de l'air humide vers le condenseur, en abritant ce dernier des rayons solaires ou en augmentant la surface utile de l'évaporateur. Différents types d'appareils ont été construits et expérimentés, ils sont numérotés de 1 à 5 sur la figure.

L'appareil n° 1 est de la forme classique décrite ci-dessus [1]; la vitre inclinée V sert de condenseur, l'eau distillée qui descend le long de la surface intérieure de V est recueillie par le canal C. La surface du bac évaporateur B vaut 0,58 m^2, celle de la vitre 0,70 m^2. Notre modèle n° 2 comporte à l'arrière une seconde vitre V′ placée à l'ombre d'un écran en bois et d'un miroir intérieur. Sur l'appareil n° 3, nous avons disposé à l'avant une vitre V′ presque verticale permettant à l'air humide de s'élever, s'éloignant ainsi du bac chauffé. Sur l'appareil n° 4 le bac évaporateur est remplacé par un tissu T en coton noirci à mailles lâches, tendu sur un cadre peu incliné sur la verticale, et que l'eau à distiller imbibe en la parcourant de haut en bas. T est disposé entre deux vitres parallèles dont l'une V est traversée par le rayonnement solaire, l'autre V′ sert de condenseur [2]. Dans le modèle n° 5 nous avons cherché à réduire les mouvements tourbillonnaires de l'air humide en plaçant l'évaporateur tout près de la vitre V : des canaux horizontaux disposés en gradins reçoivent l'eau saumâtre, qui descend lentement de l'un à l'autre. La vapeur d'eau s'élève, se condense en partie sur V, puis rencontre les surfaces de condensation formées par deux plaques métalliques P, P′ inclinées vers l'arrière

et placées à l'ombre. L'avantage de cette forme est la possibilité de constituer une toiture d'habitation avec des évaporateurs placés côte à côte, les condenseurs étant abrités par ce toit.



Nous avons mesuré les quantités d'eau distillées journellement par chaque appareil, au cours de l'été 1955. En divisant ces quantités par le volume d'eau distillée le même jour par l'appareil n° 1, on obtient des nombres dont les moyennes sont les suivantes : appareil n° 1, 1,00; n° 2, 0,28; n° 3, 0,47; n° 4, 0,22; n° 5, 0,41. Et si l'on divise ces nombres par les surfaces « utiles » de chaque appareil (projection de la surface de la vitre insolée sur un plan normal aux rayons de midi à l'époque moyenne des mesures), on trouve respectivement les valeurs suivantes : 1,47; 1,53; 1,50; 2,03; 1,38. Ainsi, les rendements des quatre derniers appareils sont, pour une même surface utile, respectivement les 104, 102, 138 et 94/100ᵉ du rendement de l'appareil n° 1.

Nos mesures montrent que seul l'appareil n° 4 à tissu absorbant semble présenter un avantage sur les autres modèles. Il convient toutefois de remarquer que pour une même surface « utile », les dimensions de cet appareil (surface des vitres, surface de l'évaporateur), sont supérieures à celles des autres modèles lorsque le soleil est haut. Aux latitudes supérieures à 40° par contre, l'avantage peut reparaître, puisqu'il est alors possible de disposer la vitre V normalement aux rayons solaires.

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) Appareil étudié par Maria Telkes (*Ind. and Eng. Chem.*, 45, 1953, p. 1108).

(2) Ce modèle a été imaginé séparément par nous-mêmes et par Maria Telkes aux États-Unis (*Saline water conversion program*, *Progress Reports*, 1955).

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Calcul et mesure de la susceptibilité magnétique des carbures alléniques*. Note de MM. **Jean Guy**, **Jacques Tillieu**, **Jean Hoarau**, **Marcel Gaudemar** et **Bernard Gross**, présentée par M. Paul Pascal.

1. La mesure des susceptibilités magnétiques de quelques carbures alléniques présente un intérêt théorique pour la vérification des formules déjà utilisées de manière satisfaisante pour les carbures aliphatiques saturés et éthyléniques [1]. En plus des valeurs précédemment calculées pour divers types de liaisons C—C et C—H, la prévision théorique nécessite la connaissance de la susceptibilité de la liaison C—C σ à hybridation trigonale-digonale. Avec les coefficients de C. A. Coulson et pour une longueur de liaison prise égale à 1,33 Å, on obtient :

Valeurs molaires $\times 10^6$.

	$-\chi_{zz}$.	$-\chi^{L}_{z}$.	$-\chi^{L}_{yy}$.	$+\chi^{+}_{yy}$.	$-\chi_{yy}$.	$-\chi$.
Liaison σ—C—C (trigonale-digonale)...	1,95	2,29	3,26	0,53	2,73	2,47

Les autres susceptibilités nécessaires sont :

	$-\chi \times 10^6$ (valeurs molaires).
Électrons 1*s* du carbone	0,15
Liaison σ C—C (tétragonale-tétragonale)	3,10
» σ C—C (tétragonale-trigonale)	3,01
» π C—C (éthylénique)	3,08
» C—H (tétragonale)	4,02
» C—H (trigonale)	3,74

2. Les mesures expérimentales ont porté sur le *n*-butylallène, l'isobutylallène, le *n*-amylallène, le 1.3-diméthylallène, le 1.3-méthyl-éthylallène et le 1.3-méthyl-*n*-propylallène. Elles ont été effectuées à l'aide d'un appareil construit par A. Pacault (2), sur des volumes de substance de l'ordre de 1 cm³, le corps de référence étant l'eau (susceptibilité spécifique de $-0,720.10^{-6}$). L'erreur expérimentale est de l'ordre de 0,5 %.

La confrontation de ces résultats χ_M avec les valeurs calculées χ_{Th} est très satisfaisante, l'écart relatif ε ne dépassant jamais 2,4 % (*voir* tableau).

Valeurs molaires $\times 10^6$.

Carbure.	$-\chi_{Th}$.	$-\chi_M$.	ε %.	$-\chi_A$.	$+\lambda_{allèn}$.
Allène	(26,51)	–	–	(30,2)	–
n-butylallène	71,86	73,5	2,23	76,65	3,15
Isobutylallène	71,86	73,6	2,36	77,5	3,9
n-amylallène	83,15	83,6	0,54	88,05	4,45
1.3-diméthylallène	49,47	49,1	0,75	54,7	5,6
1.3-méthyl-éthylallène	60,76	60,9	0,23	66,1	5,2
1.3-méthyl-*n*-propylallène	72,05	72,1	0,07	77,5	5,4

3. Aucune mesure n'ayant déjà été faite sur les carbures alléniques, il convenait de déterminer également l'incrément relatif à ces deux doubles liaisons cumulées. Celui-ci est donné par la différence entre les susceptibilités moléculaires mesurée et déduite de la systématique magnétochimique (3), c'est-à-dire par la relation

$$\lambda_{allen} = \chi_M - [\Sigma\chi_C + \Sigma\chi_H + \Sigma\lambda_{CH_3}] = \chi_M - \chi_A$$
$$(\chi_C = -7,4.10^{-6};\ \chi_H = -2,0.10^{-6};\ \lambda_{CH_3} = -0,85.10^{-6}).$$

Il semble exister une légère variation de l'incrément allénique suivant que les carbures possèdent ou non un groupement $= CH_2$ terminal.

Il convient surtout de remarquer que cet incrément est voisin de l'incrément éthylénique ($\lambda = +5,5.10^{-6}$) et ce fait est bien prévu par le calcul théorique effectué à partir des seuls moments d'inertie électroniques (termes de Langevin).

(1) J. Guy et J. Tillieu, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 382; **242**, 1956, p. 1279.

(2) *Ann. Chim.*, 1946, p. 527.

(3) P. Pascal, A. Pacault et J. Hoarau, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1078 A. Pacault, N. Lumbroso et J. Hoarau, *Cahiers de Physique*, **43**, 1953, p. 54.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Densité de grains de traces de protons dans les émulsions nucléaires diluées.* Note (*) de M. **Georges Philbert**, transmise par M. Frédéric Joliot.

La densité de grains en fonction de la perte d'énergie dans l'halogénure est représentée d'une manière satisfaisante par une équation de la forme

$$dN/dR = c\{1 - \exp[-b(dE/dR)^{1/2} - a^{1/2}]\}$$

proposée par Morand et van Rossum.

La densité de grains est une grandeur caractéristique des traces dans les émulsions nucléaires. Elle est liée à l'ionisation provoquée par les particules chargées. Sa connaissance présente un intérêt pour la théorie de la formation de l'image photographique et, au point de vue des applications, pour la détermination de la nature des particules.

La valeur de la densité de grains des traces en fonction de l'énergie a été déterminée d'une manière précise pour diverses particules dans le cas des émulsions G_5 et G_2 normales. Nous avons étendu ces déterminations aux traces de protons dans les émulsions C_2 et E_1 diluées.

Les plaques ont été exposées aux neutrons de la réaction $Be^8(d, n)B^9$ causée par les deutons de 6,8 MeV sortant du cyclotron du Collège de France.

Elles ont été développées avec un révélateur de formule ID 19 ou avec un révélateur à l'amidol acide (formule classique). Les traces de protons de recul faisant dans l'émulsion vierge un angle inférieur à 5° avec le plan de l'émulsion ont été retenues pour les mesures.

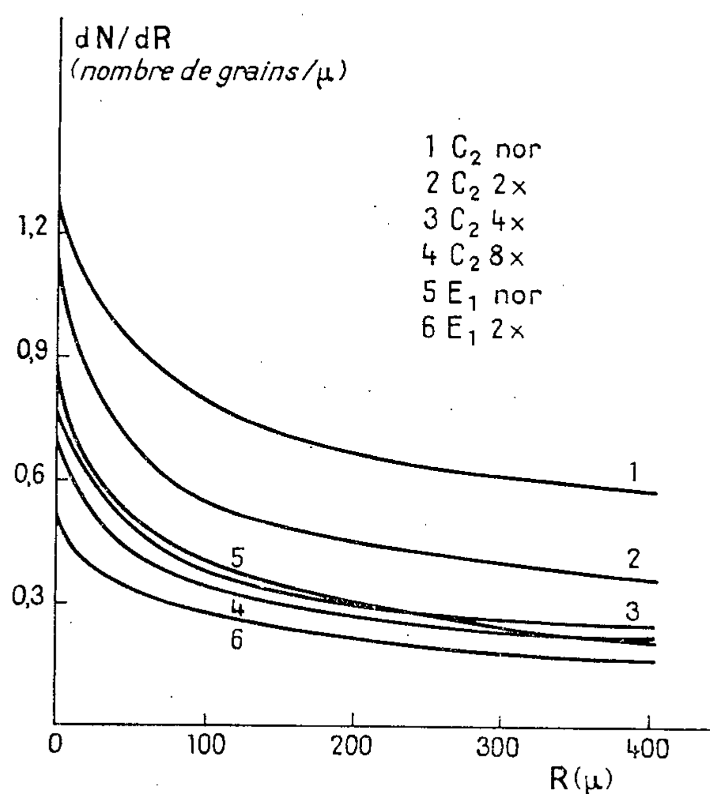
1. Résultats. — A. *Densité de grains en fonction du parcours restant.* — La figure 1 reproduit les courbes donnant la densité de grains en fonction du parcours restant pour les différents types d'émulsion. Nous en avons déduit les rapports de densité de grains dN/dR (dR est l'élément de longueur de trace) pour deux énergies E égales à 6,8 et 2,1 MeV, correspondant à des parcours restants de 280 et 40 μ dans les émulsions C_2 et E_1 normales. Pour les émulsions diluées 2 × et 4 × les valeurs des parcours restants aux différentes énergies sont données par Lees, Morrisson et Rosser (1) et L. Vigneron et G. Philbert (2); pour les émulsions diluées 8 × une extrapolation de ces résultats a été utilisée.

Les rapports $dN/dR(6{,}8\,\text{MeV})/dN/dR(2{,}1\,\text{MeV})$ (tableau) donnent une caractéristique concrète de la forme des courbes.

Émulsion	C_2 nor.	C_2 2 ×.	C_2 4 ×.	C_2 8 ×.	E_1 nor.	E_1 2 ×.
$dN/dR(6{,}8\,\text{MeV})/dN/dR(2{,}1\,\text{MeV})$	0,61	0,51	0,52	0,53	0,46	0,48

Aux erreurs expérimentales et statistiques près (± 5 %) ces rapports sont les mêmes pour un type d'émulsion donné. Il y a cependant une discordance pour l'émulsion C_2 normale.

B. *Nombre de grains sur les fins parcours.* — Nous avons comparé deux à deux les émulsions de dilutions différentes développées de la même façon. Soit N les nombres de grains sur la longueur de trajectoire correspondant à la variation d'énergie de 6,8 à 0 MeV. Nous obtenons $N_{2\times}/N_{n\,r} = 0,72$ (¹), $N_{4\times}/N_{2\times} = 0,71$ (²) pour les émulsions C_2, $N_{2\times}/N_{nor} = 0,77$ (³) pour les émulsions E_1.



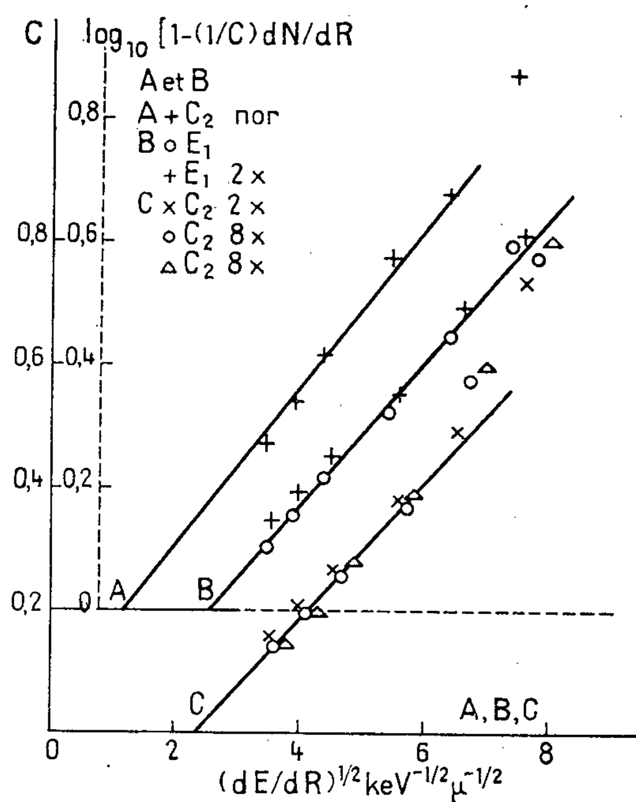


Fig. 1. Développements. Fig. 2.

Emulsions E_1 : Amidol., 60 mn
« C_2 : ID 19 + 2 parties eau : 15 mn (C_2 nor) — 25 mn (C_2 2 ×) — 30 mn (C_2 4 ×)
ID 19 + 1 partie eau : 45 mn (C_2 8 ×).

Qualitativement ces résultats s'interprètent ainsi : la densité de grains est liée à la perte d'énergie de la particule par unité de longueur dans les cristaux de l'halogénure. Dans deux émulsions de compositions différentes, sur des parcours correspondant à des énergies initiales et finales égales, les nombres de grains doivent être proportionnels aux longueurs parcourues dans l'halogénure. Pour les protons de 6,8 MeV les rapports de celles-ci, calculées d'après la composition de l'émulsion sont 0,79 (émulsions 2 × et normale), et 0,72 (émulsions 2 × et 4 ×). Les valeurs (2) et (3) sont en accord avec ces nombres. La discordance observée pour (1) est probablement due à un comportement spécial de l'émulsion C_2 normale.

C. *Application à la détermination de la nature des particules.* — Des courbes représentant la densité de grains en fonction du parcours on peut déduire les conditions de détermination de la nature des particules ayant provoqué la trace. Ainsi, avec une émulsion $C_2 4\times$ développée en 30 mn dans un révélateur ID 19, il est possible de distinguer un proton d'une particule α s'ils ont un parcours supérieur à 130 μ.

2. Interprétation. — Morand et van Rossum (³) ont montré que la densité

de grains dN/dR (où N est le nombre de grains sur la longueur restante R de la trace) s'expriment en fonction de dE/dR par une relation de la forme

$$\frac{dN}{dR} = c\left\{ 1 - \exp\left[- b\left(\frac{dE}{dR}\right)^{\frac{1}{2}} - a^{\frac{1}{2}} \right]\right\},$$

où a, b, c sont des constantes de signification physique simple. a est la perte d'énergie minima que doit subir la particule pour qu'un grain soit développable ; b un facteur d'efficacité lié à la possibilité pour les électrons d'ionisation de créer un germe développable ; c est la valeur de dN/dR pour dE/dR très grand ; c a été pris égal à $(dN/dR)_0$, — limite de dN/dR pour $R = 0$. Les relations du tableau suggèrent que les constantes a sont à peu près égales pour les émulsions $C_2 2 \times$, $C_2 4 \times$ et $C_2 8 \times$ d'une part, pour les émulsions E_1 d'autre part, et qu'il en est de même, dans les conditions de développement indiquées, pour les constantes b.

Effectivement les fonctions $\log_{10} [1 - (1/c)\, dN/dR]$ de $(dE/dR)^{1/2}$ sont linéaires, jusqu'à $(dE/dR) \approx 25$ keV μ^{-1} pour les émulsions C_2, jusqu'à $dE/dR \approx 50$ keV μ^{-1} pour les émulsions E_1 ; a et b s'obtiennent graphiquement ; $a \approx 5,3$ keV μ^{-1}, $b \approx 0,27$ pour les émulsions C_2 ; — $a \approx 6,5$ keV μ^{-1}, $b \approx 0,26$ pour les émulsions E_1. D'après Morand et Van Rossum $a \approx 1,15$ keV μ^{-1} pour les émulsions C_2 nor. Nous obtenons nous-même $a \approx 1,4$ keV μ^{-1}, notre détermination étant d'ailleurs moins précise. L'émulsion C_2 nor paraît donc sensible à des ionisations auxquelles les émulsions C_2 diluées sont insensibles. D'autre part, les développements que nous avons utilisés pour les émulsions d'un même type (C_2 ou E_1) étant ou identiques, ou tout au moins de force assez comparable, il se déduit de nos résultats que la constante b est insensible ou peu sensible à la dilution.

(*) Séance du 18 juin 1956.
(1) *Proc. Phys. Soc.*, **66**, 1953, p. 13.
(2) *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1675.
(3) *Congrès de Bristol*, (1950).

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Interactions électromagnétiques des mésons μ aux grandes profondeurs — création directe de paires d'électrons.* Note (*) de Mme **Madeleine Avan** et M. **Louis Avan**, transmise par M. Louis Leprince-Ringuet.

La mesure de la section efficace $(\sigma_T)_\mu$ de création directe de paires par les mésons μ dans les émulsions nucléaires exposées sous terre se rattache au problème de l'interaction électromagnétique des mésons μ (théorie de Bhabha, approximation de Born)
A — 300 m d'eau $(\sigma_T)_\mu = (0,72 \pm 0,16) \cdot 10^{-25}$ cm² par noyau d'émulsion ;
A — 580 m d'eau $(\sigma_T)_\mu = (0,92 \pm 0,22) \cdot 10^{-25}$ cm² par noyau d'émulsion.

En première approximation, on peut distinguer théoriquement deux types de triplets, suivant l'énergie ($E_T = E^- + E^+$) de la paire émise ([1]).

Type A : Paires de faible énergie :

$$m_e c^2 \ll E^-, \; E^+ \ll m_e c^2 \gamma,$$

où $\gamma = (1 - \beta^2)^{-\frac{1}{2}}$ se rapporte au méson μ incident.

La section efficace $\sigma_A = (28/27\pi)(r_0 Z/137)^2 \operatorname{Log}^3 \gamma$ a été calculée par Bhabha à partir de la méthode des photons virtuels de Williams-Weizsäcker.

Type B : Paires de grande énergie :

$$m_e c^2 \gamma \ll E^-, \; E^+ \ll m_\mu c^2 \gamma,$$

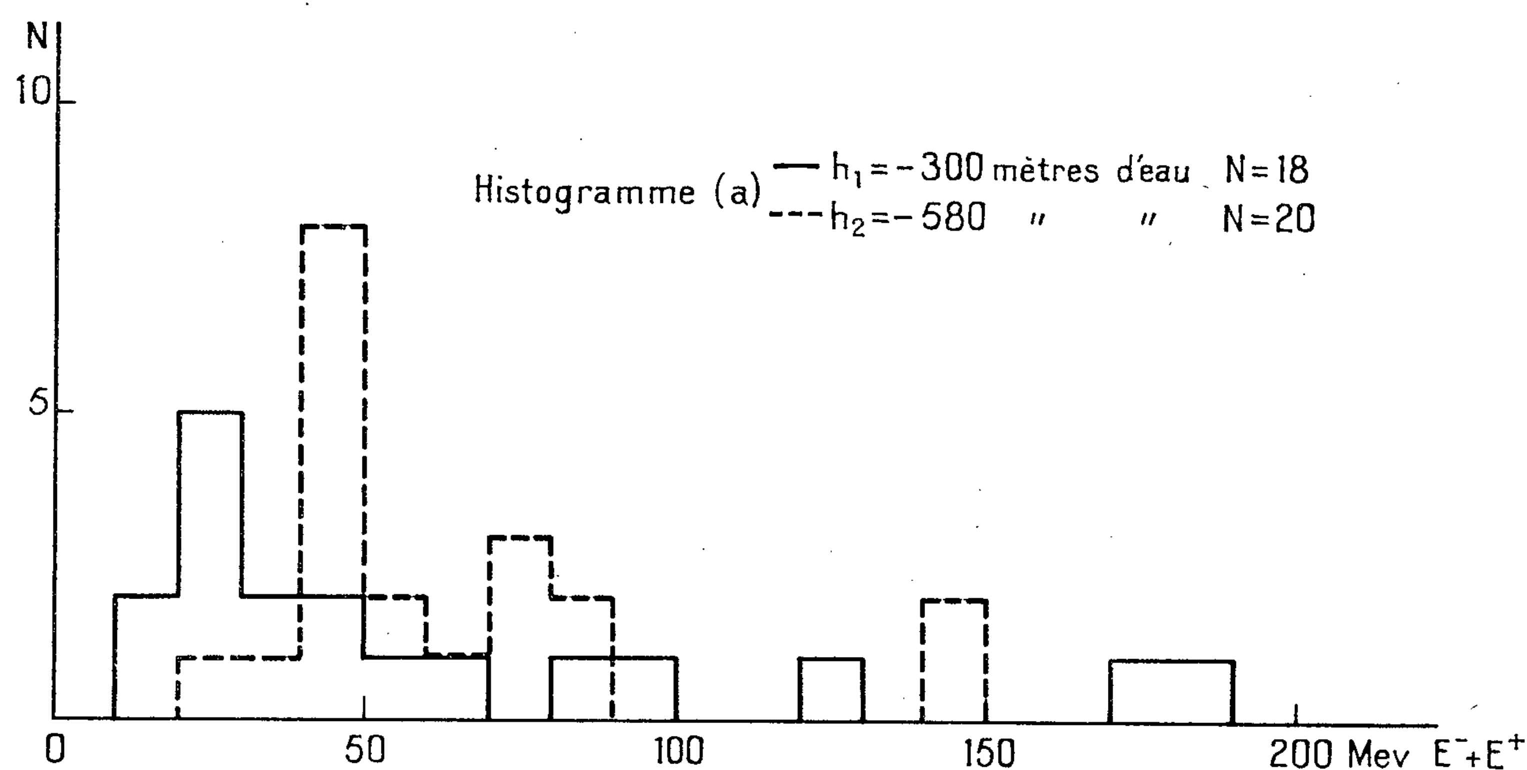
$$\sigma_B = \frac{1}{3\pi} \left(\frac{r_0 Z}{137}\right)^2 \operatorname{Log} 2\gamma.$$

Pour des mésons μ primaires de 100 BeV, σ_A/σ_B est voisin de 100. La contribution du processus B est donc théoriquement négligeable.

Des méthodes d'intégration plus précises, à partir de la section efficace différentielle de Bhabha, ont permis à Block, King et Wada d'obtenir une expression plus exacte et plus générale de la section efficace, valable quelle que soit l'énergie $E_T = E^- + E^+$ de la paire créée ([2]), soit

$$\sigma_C = \frac{28}{27\pi}\left(\frac{r_0 Z}{137}\right)^2 \left\{ \operatorname{Log}^3\gamma - \frac{44}{7}\operatorname{Log}^2\gamma + \left(\frac{54}{7} + \frac{88}{7}\operatorname{Log} 2 - 3\operatorname{Log}^2 2\right)\operatorname{Log}\gamma - \frac{54}{7} - \frac{54}{7}\operatorname{Log} 2 - \frac{44}{7}\operatorname{Log}^2 2 + 2\operatorname{Log}^2 2 + \ldots \right\}.$$

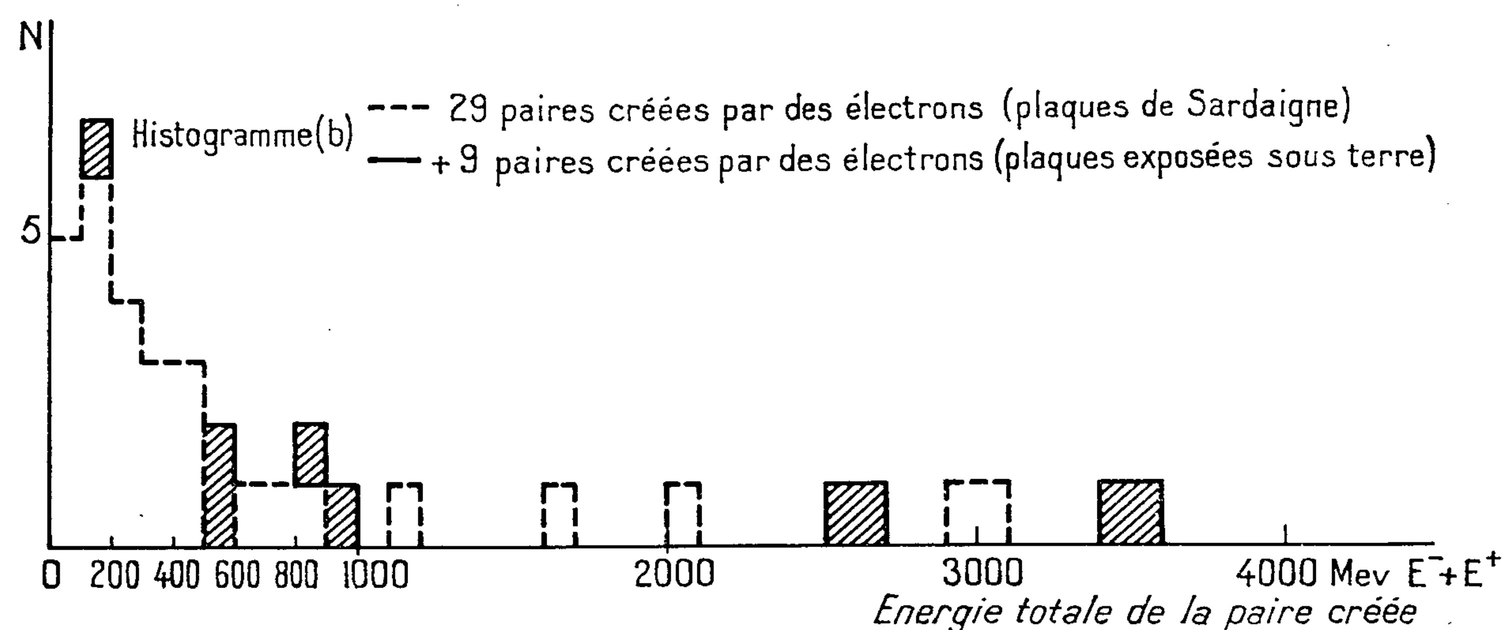
Les conditions expérimentales ont été décrites dans ([3]). L'histogramme (*a*), relatif à 18 triplets du niveau $h_1 = -300$ m d'eau et à 20 triplets du niveau



$h_2 = -580$ m d'eau, représente la distribution des énergies totales $E^- + E^+$ des paires créées, mesurées par diffusion coulombienne multiple. Nous avons exclu

de cette statistique neuf autres triplets, relevés au cours du même dépouillement et dont le primaire, identifié par mesure de diffusion coulombienne ou caractérisé par son origine (branche de paire) est un électron.

L'histogramme (*b*) se rapporte à 38 paires créées par des électrons : 9 sous terre et 29 (émis suivant une branche de paire) dans les émulsions de l'envol de Cagliari [4].



La comparaison des deux histogrammes montre :

1° que les paires créées par les mésons μ sont concentrées dans la région de faible énergie suivant les prévisions théoriques de Bhabha ;

2° que le nombre de paires créées dans la bande d'énergie de zéro à 200 MeV par des électrons extrêmement relativistes non identifiables, en plus des neuf cas signalés précédemment, est très faible.

D'autre part, quatre exemples seulement de pseudo-triplets ont été enregistrés, où la distance latérale r de l'origine de la paire à la trajectoire du primaire est d'ailleurs supérieure à $10\,\mu$. La probabilité de conversion d'un photon au voisinage de la trajectoire du méson μ et à l'intérieur des limites de résolution spatiale du microscope (pseudo-triplets non résolubles) apparaît donc expérimentalement négligeable.

Les 18 triplets du niveau $h_1 = -300$ m d'eau correspondent à une longueur totale de mésons μ relativistes (y compris 5 % au maximum d'électrons, de protons et de mésons π relativistes non discernables) :

$\Sigma L = (3100 \pm 90)$ cm, pour $S = 68$ cm² de surface d'émulsion dépouillée.

Le libre parcours moyen est

$$\lambda = (171 \pm 44) \text{ cm d'émulsion } G_5$$

et la section efficace :

$$(\sigma_T)_\mu = (0,72 \pm 0,16).10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ par noyau d'émulsion} \qquad (Z \text{ efficace} = 22,1).$$

L'erreur indiquée donne la « figure de mérite » au sens de Fisher; à cette erreur s'ajoute l'erreur d'extrapolation sur la longueur ΣL. Nous avons effec-

tivement mesuré le flux de mésons μ sur une surface $s = 2$ cm² :

$$(\Sigma L)_s = 90{,}5 \text{ cm} \quad (^3).$$

De même au niveau $h_2 = -580$ m d'eau les 20 triplets correspondent à $\Sigma L = (2625 \pm 75)$ cm pour $S = 300$ cm²

$$\lambda = (131 \pm 31) \text{ cm},$$
$$(\sigma_T)_\mu = (0{,}92 \pm 0{,}22)\, 10^{-25} \text{ cm}^2 \text{ par noyau d'émulsion.}$$

Les valeurs théoriques correspondantes sont, compte tenu des corrections d'ordre supérieur de Block, King et Wada (²) et du spectre d'énergie des mésons μ (³) :

à — 300 m d'eau $\sigma = 0{,}60 \,.\, 10^{-25}$ cm² ;

à — 580 m d'eau $\sigma = 0{,}82 \,.\, 10^{-25}$ cm².

L'utilisation de l'approximation de Born doit introduire une surestimation de la section efficace théorique lorsque les paires créées sont de faible énergie. La comparaison des valeurs expérimentales et théoriques s'oppose seulement à ce que cette surestimation ait une grande amplitude, conformément aux prévisions théoriques de Bethe et Maximon (⁵).

(*) Séance du 18 juin 1956.

(¹) H. J. Bhabha, *Proc. Roy. Soc.*, A. **152**, 1935, p. 559.

(²) M. M. Block, D. T. King, W. W. Wada, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 1627.

(³) L. et M. Avan, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1122.

(⁴) M. et L. Avan, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1372; **241**, 1954, p. 1284.

(⁵) H. Davies, H. A. Bethe, L. C. Maximon, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 788.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dosages par effet Raman et équilibres de formation de l'ion* NO_2^+ *dans les mélanges binaires* $HNO_3—H_2SO_4$. Note (*) de Mme **Suzanne Fénéant** et M. **Jean Chédin**, présentée par M. Paul Pascal.

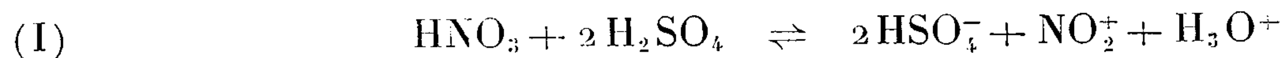
Dans un travail déjà ancien (¹) l'un de nous avait déterminé, par spectrophotométrie Raman, l'intensité d'émission de la raie $\Delta\nu = 1400$ cm⁻¹ [que l'on sait maintenant être caractéristique de l'ion NO_2^+(²)] par les mélanges $HNO_3—H_2SO_4$, et par suite la quantité d'ions nitronium qu'ils contiennent. Les différences existant entre l'ancienne et l'actuelle série de mesures tiennent selon toute vraisemblance à une erreur de composition de la solution témoin des anciennes mesures : mélange 5 g HNO_3 — 95 g H_2SO_4 (jusqu'à 10 % de HNO_3 en poids, cet acide est transformé de façon quasi complète en NO_2 dans les mélanges).

Soit un mélange constitué par c grammes HNO_3 et $(100 - c)$ grammes H_2SO_4. Nos mesures ont donné la quantité c' grammes de HNO_3 transformé qu'il contient, la quantité de NO_2^+ est donc c' 46/63.

Le tableau I donne les valeurs de c' en fonction de c. Dans ce même tableau,

a et *b* sont les nombres de molécules-grammes de HNO_3 et H_2SO_4 dont le mélange a donné 1 l, à 20° C., de solution à *c* % HNO_3, *n* est le nombre d'ions-grammes de NO_2^+ par litre, calculé à partir de *c'*.

La réaction (I)



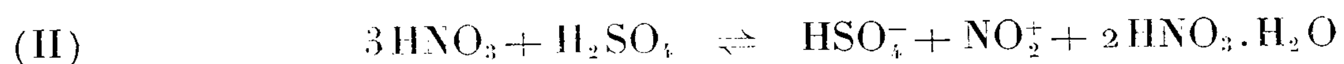
$$\text{(I)} \qquad HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\,HSO_4^- + NO_2^+ + H_3O^+$$

proposée par Bennett et ses collaborateurs [3] sur examen de résultats de cryoscopie portant sur les solutions *diluées* de HNO_3 dans H_2SO_4 ne peut pas, à elle seule, expliquer quantitativement les résultats obtenus dans le domaine des solutions concentrées en HNO_3. Prenons par exemple, le cas d'un mélange à 90 % HNO_3 (concentration pondérale) (*voir* tableau I). Pour 1,60 mol g H_2SO_4 par litre, il se produit 1,64 ion-g NO_2^+. Or la réaction (I) permettrait d'en former au maximum 0,80.

Tableau I.

c.	*c'*.	*a*.	*b*.	*n*.	x_1.	x_2.	K_1.	$K_2 . 10^3$.
0.........	0,0	0,00	18,73	0,00	0,00	0,00	–	–
10.........	0,9	2,98	17,27	2,95	2,95	0,00	–	–
20.........	14,7	5,92	15,23	4,35	4,34	0,01	21,5	15,5
30.........	15,5	8,71	13,07	4,50	4,40	0,10	22,5	14,9
40.........	15	11,38	10,97	4,27	3,93	0,34	22,9	16,1
50.........	14,0	13,90	8,94	3,87	3,23	0,66	22,1	15,3
60.........	12,7	16,30	6,99	3,45	2,43	1,02	21,8	14,8
70.........	11,2	18,52	5,10	2,96	1,56	1,40	22,0	15,5
80.........	9,1	20,61	3,31	2,34	0,75	1,59	23,0	15,2
90.........	6,6	22,41	1,60	1,64	–	–	–	–
100.........	2,8	24,00	0,00	0,67	–	–	–	–

On est donc conduit à écrire une deuxième réaction (II) dans laquelle *une* seule molécule de H_2SO_4 fait apparaître un ion NO_2^+ :



$$\text{(II)} \qquad 3\,HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + NO_2^+ + 2\,HNO_3.H_2O$$

dans laquelle l'eau est fixée sous forme du demi-hydrate dont il a été démontré, par cryoscopie, qu'il existe dans les acides nitriques très concentrés [4].

On peut penser que (I) (équation de Bennett) intervient surtout dans les binaires riches en H_2SO_4, (II) au contraire, dominant dans ceux qui contiennent beaucoup d'acide nitrique. Ces deux équations, avec deux constantes d'équilibre K_1 et K_2, devraient donc permettre une représentation quantitative satisfaisante dans tout le domaine des concentrations. Supposons qu'elles se produisent respectivement x_1 et x_2 fois vers la droite dans un mélange formé par $a(HNO_3)$ et $b(H_2SO_4)$; $(x_1 + x_2 = n)$.

La loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{(x_1+n)^2 n x_1}{(a+2x_1-3n)(b-x_1-n)^2}=\mathrm{K}_1 \quad (\text{mole l}^{-1}),$$

$$\frac{(x_1+n)n(n-x)}{(a+2x_1-3n)^3(b-x_1-n)}=\mathrm{K}_2 \quad (\text{mole}^{-1}\text{ l}).$$

Par un calcul simple de variation des constantes K_1 et K_2 on a pu trouver pour chaque concentration c, un nombre x_1 (d'où $x_2=n-x_1$) tel que les valeurs correspondantes de K_1 et K_2 présentent dans tout le domaine de concentration une constance très satisfaisante (tableau I). En sorte que les réactions (I) et (II), avec $K_1 \# 22$ et $K_2 \# 15.10^{-3}$ donnent une bonne description quantitative des résultats.

Nous remarquons que pour $c=90\%$, les calculs ne sont plus possibles car $n>b$. Toufefois la différence (0,04, d'ailleurs inférieure à l'imprécision des mesures) s'expliquerait aussi par le fait que les 90 g de HNO_3 amènent eux-mêmes, du fait de l'autoprotolyse $2HNO_3=NO_3^-+NO_2^++H_2O$, une très faible quantité de NO_2^+ qui s'ajoute à celui résultant de l'équation (II). On rappelle que dans HNO_3 pur, on peut estimer à 1,5-2 % le nombre de molécules HNO_3 ainsi dissociées en ions.

Ces résultats indiquent une fois de plus, que dans ces liquides dont la constante diélectrique est certainement élevée, le comportement des ions et molécules qui les constituent est voisin de l'idéalité.

Des considérations précédentes, il ressort que la fraction moléculaire d'acide nitrique qui subsiste dans l'état NO_2OH dans un mélange de $a[HNO_3]$ avec $b[H_2SO_4]$ est

$$\gamma_N=\frac{a-x_1-3x_2}{a+b+x_1-x_2}.$$

Cette fraction doit donc être sensiblement égale à l'activité $(p/p_0)_{HNO_3}$ de l'acide nitrique dans ce mélange, p et p_0 étant la pression partielle sur le mélange et la tension de vapeur de HNO_3 pur, à la même température. Nous ne disposions pour les tensions de vapeur des mélanges que de valeurs mesurées à 0° C ([5]) alors que les mesures spectrophotométriques sont faites vers 20-25°. La comparaison ci-dessous entre γ_N calculé à partir des valeurs du tableau II et $(p/p_0)_{HNO_3}$, pour les différentes concentrations étudiées est satisfaisante dans l'ensemble, malgré l'écart de température qui a été signalé :

TABLEAU II.

C(% en poids HNO_3)	30.	40.	50.	60.	70.	80.
γ_N (déduit des mesures Raman) (25° C)	0,15	0,25	0,34	0,44	0,54	0,65
$\left(\frac{p}{p_0}\right)_{HNO_3}$ (0° C)	0,12	0,24	0,36	0,47	0,58	0,70

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) J. CHEDIN, *Ann. Chim.*, 8, 1937, p. 243.

(2) C. K. INGOLD, D. J. MILLEN et H. C. POOLE, *Nature*, 158, 1946, p. 480.

(3) G. N. BENNETT, J. C. D. BRAND et GWYN WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 869.

(4) R. J. GILLESPIE, E. D. HUGHES et C. K. INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2552.

(5) VANDONI, *Mémor. Serv. Chim. Etat*, 31, 1944, p. 87.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Formation de complexes moléculaires entre le pyrrole, le benzènethiol, le phénol, les alcools et les monohalogénoalcanes.* Note (*) de Mlle **MARIE-LOUISE JOSIEN** et M. **PIERRE DIZABO**, présentée par M. Paul Pascal.

A la suite d'une étude expérimentale de l'influence de la pression sur la fréquence de valence $\nu_{(OH)}$ du butanol dissous dans différents solvants — entre autres le 2.3-diméthyl butane, le toluène, le bromure et l'iodure de *n*-propyle —

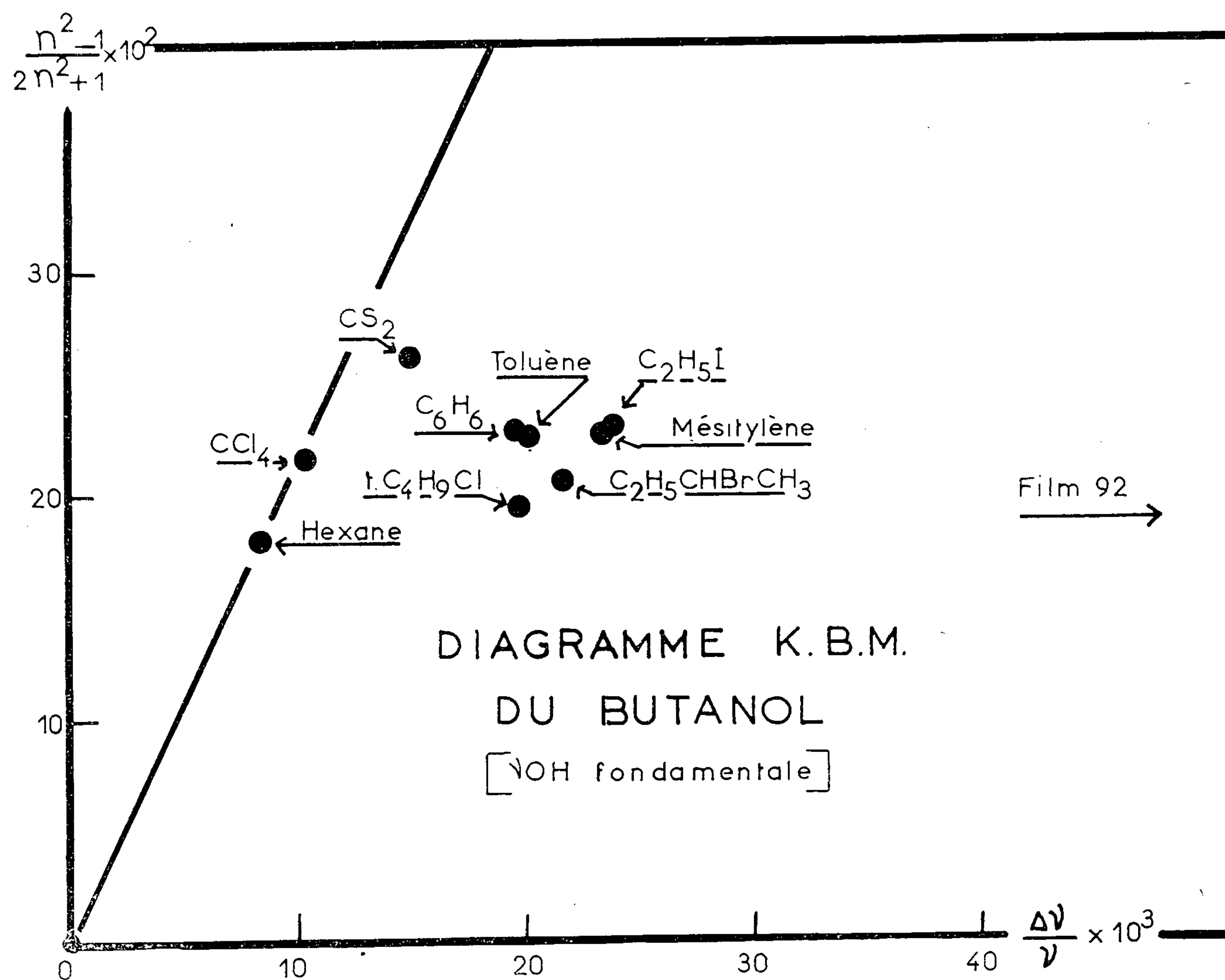


Fig. 1.

Fishman et Drickamer ont attribué à des forces de van der Waals les diminutions de fréquence qu'ils ont observées (1).

Pour le diméthylbutane, solvant inerte, on a pu montrer, contrairement à ce qu'ont écrit ces auteurs, que la théorie de Kirkwood-Bauer-Magat (K. B. M.) ([2]) permet de rendre compte de cette variation de fréquence avec la pression ([3]).

En outre, si l'on trace le graphique K. B. M. représentant la relation

$$\frac{\nu_{gaz} - \nu_{solution}}{\nu_{gaz}} = \frac{\Delta\nu}{\nu_{gaz}} = C\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

(n, indice de réfraction) (*fig.* 1), on constate que la position des points correspondant aux monohalogénoalcanes est voisine de celle des points se rapportant aux solvants benzéniques. Parallèlement, les graphiques K. B. M. du méthanol, du phénol, du pyrrole et du benzènethiol ([4]) montrent que, pour ces différents solutés, il en est de même.

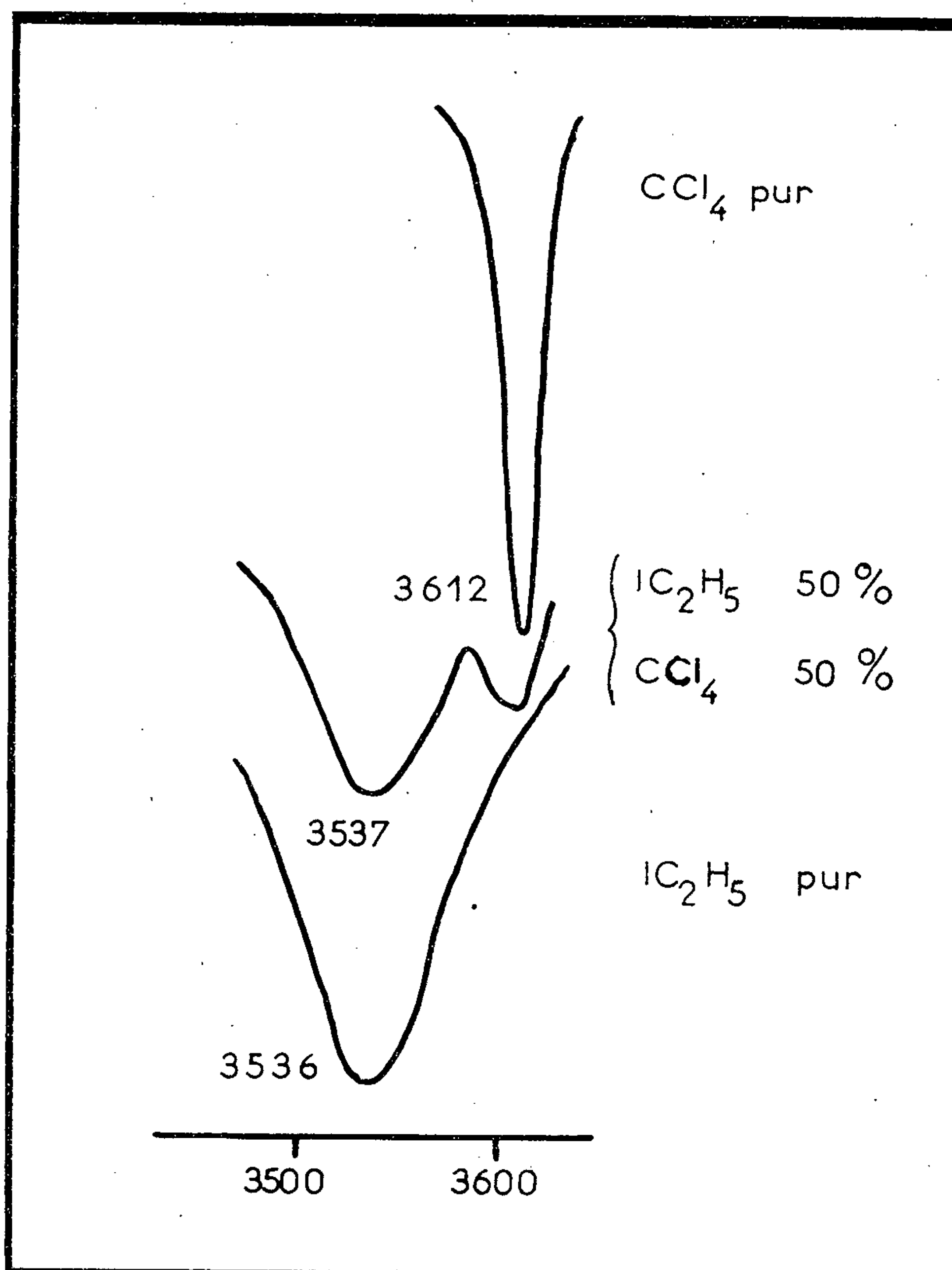


fig: 2 Courbe d'absorption du phénol en solution bande νOH

On est ainsi conduit à penser que ces solvants, tout comme le benzène, sont aptes à former des complexes moléculaires par l'intermédiaire des groupements OH, NH, SH. Cette hypothèse a été vérifiée par la méthode des solvants mixtes ([5]) ainsi que le montre, par exemple, la figure 2 pour le phénol et l'iodure d'éthyle ([4]).

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) E. FISHMAN et H. D. DRICKAMER, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1956, p. 548.

(2) M. L. JOSIEN et J. LASCOMBE, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 51 et *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 162.

(3) M. L. JOSIEN, J. LASCOMBE et N. FUSON, *J. Chem. Phys.*, 1956 (sous presse).

(4) Le détail de cette étude sera publié ultérieurement.

(5) M. L. JOSIEN, G. SOURISSEAU et C. CASTINEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1539.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Substitution d'hydrocarbures aromatiques au moyen du radical peroxyde ascorbique*. Note de M. **PIERRE DOUZOU**, présentée par M. René Fabre.

Les oxydations radiochimique [1] et photochimique [2] de l'acide ascorbique révèlent l'existence et le rôle du radical $AHO_2^{\cdot}$, issu de la réaction du radical $AH^{\cdot}$ avec l'oxygène. On peut mettre en évidence l'absorption de ce gaz au cours de toutes opérations ayant pour résultat de produire des radicaux $AH^{\cdot}$.

La lumière, les ions de métaux lourds, concourent à la formation d'un véritable réactif, dont on a étudié le rôle vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques à atomes d'hydrogène labiles.

On a effectivement obtenu : les transformations de benzène en phénol, d'acide benzoïque en acides ortho, méta et para-hydroxybenzoïques, de phénylalanine en tyrosine (transformée à son tour en dioxyphénylalanine).

Voici dans quelles conditions furent réalisées ces transformations :

Le composé à substituer étant en excès par rapport à l'acide ascorbique (10^{-2} M pour le premier, 5.10^{-3}-10^{-3} M pour le second) on peut produire les radicaux $AH^{\cdot}$ par addition d'ions de métaux lourds du type Z^{n+1} (Cu^{2+}, Fe^{3+}, ...) dont la concentration n'excède pas 5.10^{-6} M.

La vitesse des réactions est fonction du pH et de la température. Les valeurs optima respectives sont notamment : 4-5, 40°C pour la substitution de l'acide benzoïque, 7-8, 35-40° C pour la formation de tyrosine.

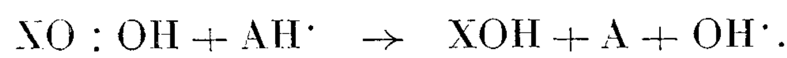
Dans ces conditions, on peut isoler, 2-3 h après le début de la réaction, les composés formés, par chromatographie sur papier. Les solutions d'acide benzoïque sont au préalable épuisées par l'éther. La solution obtenue est évaporée sous vide, le résidu étant repris par l'alcool. Les solutions de phénylalanine sont concentrées sous vide.

Il semble que le mécanisme des substitutions soit le suivant :

Le radical $HO_2^{\cdot}$ ($^{-}O_2^{\cdot}$ au voisinage de la neutralité) provoquerait la formation d'un hydroperoxyde : $X^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \rightarrow XO:OH$ ($X^{\cdot}$ pourrait résulter de la réaction de l'hydrocarbure XH et du radical $HO_2^{\cdot}$).

Enfin

$$XO:OH + AH^{\cdot} \rightarrow \underline{XOH} + A + OH^{\cdot}.$$



Ces hypothèses sont fondées sur le rôle pro-oxydant de l'acide ascorbique sur les terpènes (transformation immédiate de limonène en carvéol), ainsi que sur la fission homolytique du peroxyde d'hydrogène provoquée par les radicaux $AH^{\cdot}$.

Quant aux rendements obtenus, ils sont assez élevés, atteignant 50 % dans le cas de l'acide benzoïque, 30 % dans le cas de la phénylalanine (valeurs calculées en tenant compte du rapport de concentration des composés en présence, ainsi que du mécanisme d'oxydation proposé). Ils peuvent être améliorés en opérant sous atmosphère d'oxygène.

La nature des composés obtenus, identiques à ceux qui résultent du métabolisme, les conditions expérimentales, permettent de supposer l'efficacité biochimique du réactif contenant les radicaux $AH^{\cdot}$ et $AHO_2^{\cdot}$.

Enfin, on peut assimiler ces réactions à une auto-oxydation dont l'action directrice contraste avec le caractère habituellement incertain de celle-ci.

Il semble que l'on puisse réaliser des substitutions identiques à celles que l'on vient de décrire, sur des hydrocarbures polybenzéniques comme l'anthracène et certains stérols. Signalons enfin que les orthophénols (pyrocatéchol, adrénaline, etc.) présentant des caractéristiques photochimiques voisines de celles de l'acide ascorbique, on peut prévoir l'existence d'une série de radicaux peroxydes très actifs.

(1) BARR-KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, février 1956.

(2) P. DOUZOU et D. GALLON, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 3132.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure moléculaire de la cellulose* II. Note de Mlle **THÉRÈSE PETITPAS** et M. **JACQUES MERING**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Contrairement à l'opinion admise jusqu'ici, la modification structurale de la cellulose I en cellulose II ne se limite pas à un réarrangement des chaînes. La configuration de la chaîne est également modifiée par une rotation des anneaux glucose.

Il est généralement admis que la cellulose I (native) et la cellulose II (mercerisée) ne diffèrent que par l'arrangement mutuel des chaînes. Les chaînes elles-mêmes sont supposées inchangées et conformes au modèle de K. H. Meyer et L. Misch (1) établi sur la cellulose I (*fig.* 2 *a*). Cette conception s'avère inexacte.

Une cellulose régénérée par saponification d'un acétate fortement étiré fournit une forme particulièrement bien orientée de cellulose II. Les diagrammes de diffraction des rayons X ne présentent pas de phénomène gênant d'étalement et de recouvrement de strates. Aussi nous avons pu mesurer les intensités des réflexions discrètes réparties en huit strates en

utilisant la méthode d'équi-inclinaison. Ces intensités ont permis de calculer, par la méthode de transformée de Bessel ([2]) la section méridienne de la fonction de répartition des distances interatomiques P (r, y) ([3]). Les figures 1 *a* et 1 *b* représentent la forme du produit $2\pi r$ P (r, y).

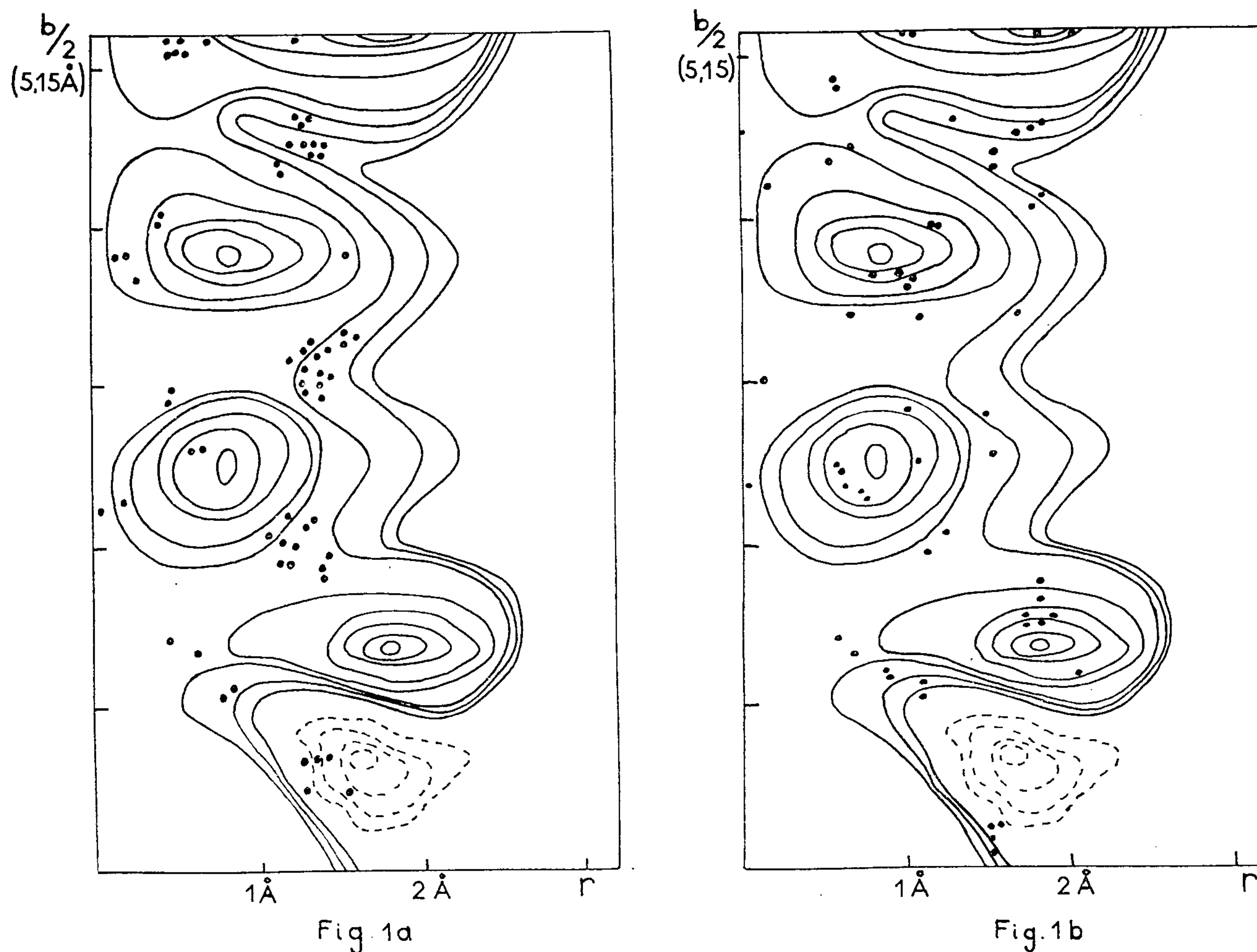


Fig. 1a Fig. 1b

Notre problème étant celui de la structure *d'une chaîne*, la représentation est limitée aux distances radiales inférieures à 2,3 Å de façon à éliminer les effets de superposition des distances intermoléculaires. Les points portés sur la figure 1 *a* représentent les extrémités des vecteurs distances correspondant au modèle idéal de K. H. Meyer et L. Misch ([1]). On voit qu'il y a désaccord pour la majorité des points, ceux-ci étant situés dans les « creux » de la distribution expérimentale. (Les lignes en pointillé représentent un creux.) On remarque que les maxima expérimentaux se situent approximativement à des niveaux multiples du quart de la demi-période, $b/2$.

Ce résultat suggère pour la cellulose II une autre configuration de la chaîne (*fig.* 2 *b*) très proche de celle suggérée par P. H. Hermans, J. de Booys et Chr. Maan ([4]), comme une des possibilités stériques d'arrangement des anneaux de glucose. Les points portés sur la figure 1 *b* correspondent aux vecteurs distances de ce deuxième modèle quelque peu idéalisé. On voit que le désaccord flagrant disparaît.

Le travail de K. H. Meyer et L. Misch [1] laisse peu de doute sur la validité de leur modèle de chaîne de la cellulose I. Notre conclusion est donc que la mercerisation de la cellulose ne se limite pas à un réarrangement des chaînes : la configuration de chaque chaîne passe de la forme de K. H. Meyer et L. Misch [1] à celle que l'on peut appeler de P. H. Hermans [4].

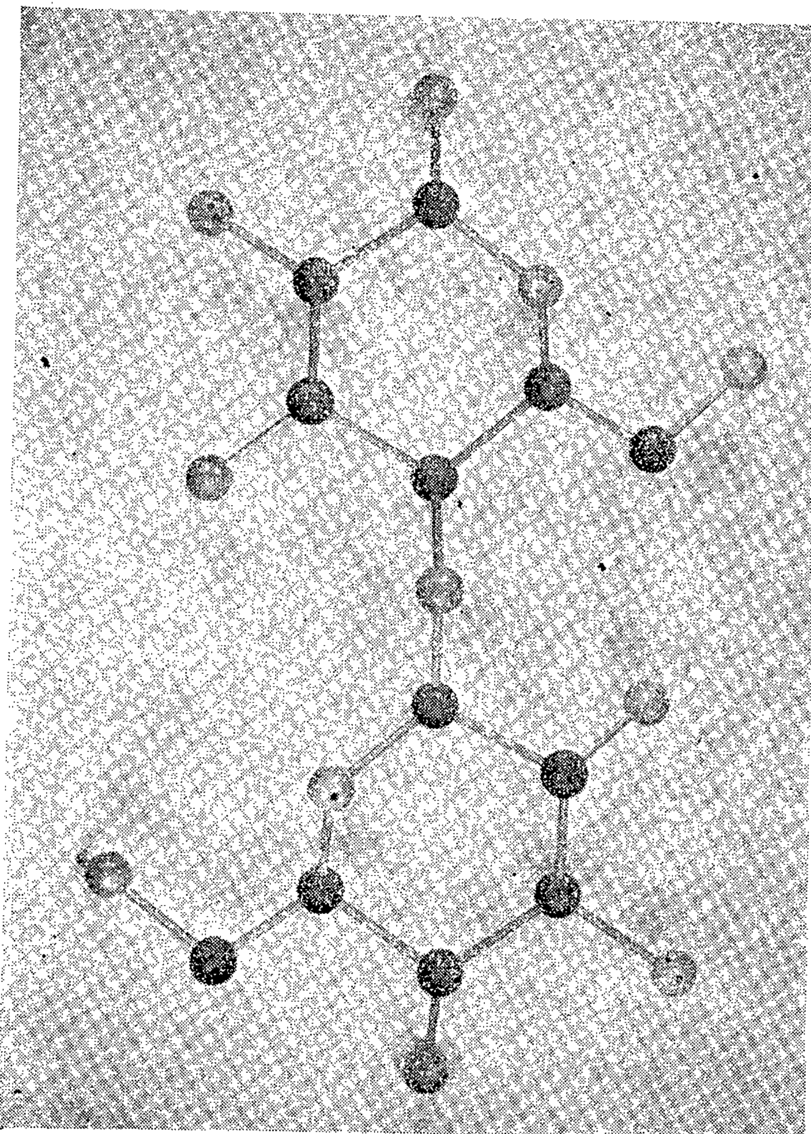


Fig. 2 *a*.

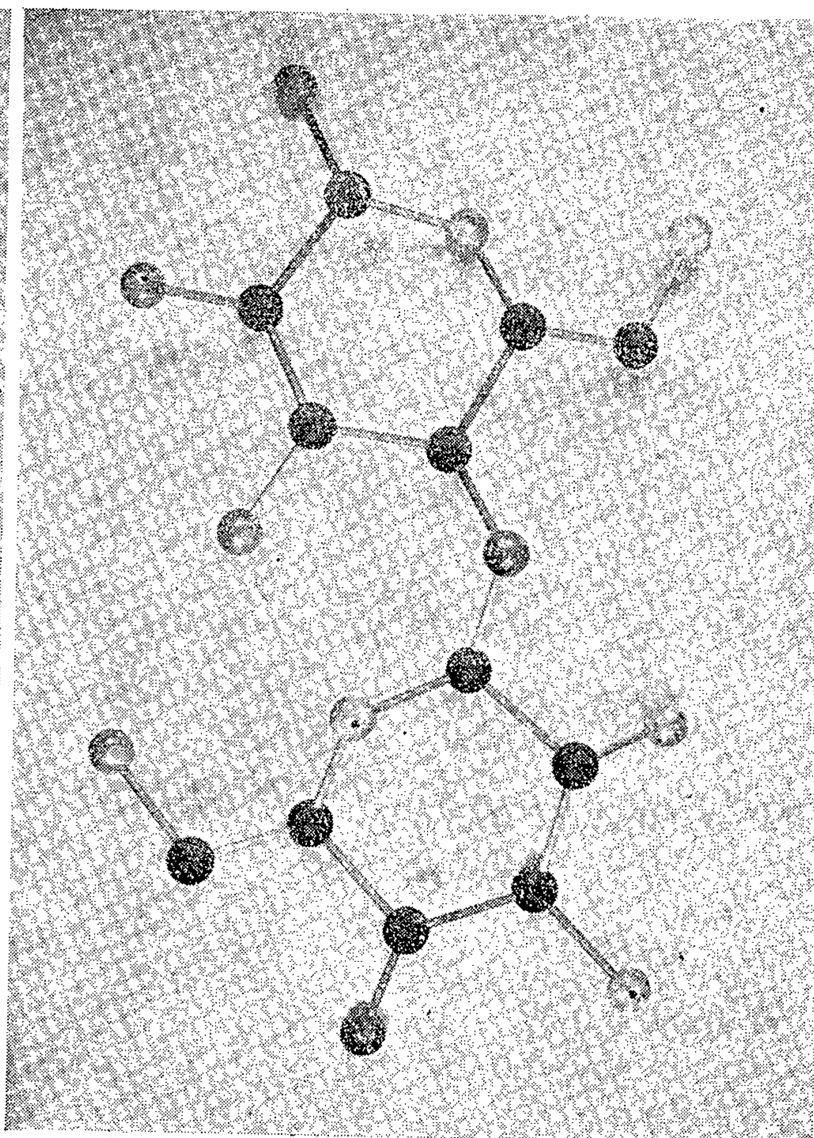


Fig. 2 *b*.

On peut faire les remarques suivantes :

1° Le passage de la forme I à la forme II se fait par rotation des anneaux de glucose autour des liaisons glucosidiques.

2° Les formes I et II représentent les arrangements les plus « plats » compatibles avec l'encombrement van der Waals des anneaux et la période de 10,3 Å.

3° Dans la forme I tous les (OH) sont disponibles pour la formation de ponts d'hydrogène intermoléculaires; dans la forme II au moins un (OH) (groupe 3) doit être bloqué par la chélation avec l'oxygène du cycle voisin. Cette circonstance peut expliquer la plus faible cohésion du réseau de la cellulose II mise en évidence par sa plus grande accessibilité à la soude [5].

Ajoutons que l'accord entre le modèle II et l'expérience (*fig.* 1 *b*) n'est pas tout à fait satisfaisant. On peut être tenté d'affiner le modèle. Il semble

préférable de ne pas surestimer la signification quantitative de la distribution expérimentale obtenue. En effet, l'utilisation exclusive des *réflexions discrètes* constitue toujours une approximation dans la description d'un arrangement à faible distance. (Confusion entre l'ordre à grande distance et celui à faible distance.) Cette approximation est acceptable dans les cristaux bien formés. Elle l'est beaucoup moins dans un corps à organisation médiocre comme la cellulose. Dans ce cas l'utilisation d'une photométrie *continue* nous paraît nécessaire. Nous y reviendrons dans une prochaine publication.

Dès maintenant nous pouvons admettre la deuxième configuration pour la cellulose II. Cette configuration est la plus compatible avec la distribution des intensités des taches.

(1) *Helv. Chim. Acta*, **20**, 1937, p. 232.
(2) C. H. Mac Gillavry et E. M. Bruins, *Acta Cryst.*, **1**, 1948, p. 156.
(3) M. Oberlin et J. Mering, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1046.
(4) *Kolloid. Z.*, **102**, 1943, p. 169.
(5) J. Chedin et A. Marsaudon, *Die Makr. Chem.*, **15**, 1954, p. 115 et **20**, 1956, p. 57.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinétique de cristallisation partielle du polychlorure de vinyle*. Note (*) de M. **André Kovacs**, transmise par M. Gabriel Foëx.

On montre que le polychlorure de vinyle n'est pas en équilibre métastable au-dessus de sa température de transition vitreuse, et l'on étudie la cinétique de l'accroissement de la densité due au réarrangement moléculaire.

Le polychlorure de vinyle (P. C. V.) se présente en général comme un matériau amorphe. Son spectre X révèle de larges bandes qui caractérisent une structure liquide. Cependant, lorsqu'il est plastifié, ou orienté par étirage, on peut mettre en évidence une organisation cristalline partielle ([1]), ([2]).

La variation du volume spécifique en fonction de la température montre une zone de transition vitreuse vers 80° C, ce qui laisse prévoir une température de fusion de l'ordre de 250° C ([3]); cette dernière est inaccessible par suite de la décomposition rapide de ce corps au-dessus de 180° C.

Or, si les conditions stéréochimiques de cristallisation sont satisfaites, ce qui semble être le cas avec le P. C. V. ([2]), il est possible de suivre la cristallisation d'un échantillon surfondu même au voisinage et au-dessus de sa zone de transition vitreuse en mesurant l'accroissement isotherme de sa densité. C'est ce que nous avons fait avec un P. C. V. de masse moléculaire de l'ordre de 500 000.

Les figures 1 et 2 montrent, en fonction du temps, la contraction iso-

therme du volume spécifique, v, à diverses températures T_1, après trempe de l'échantillon à partir de la température $T_0 = 150°$ C, à laquelle il a été maintenu pendant une dizaine de minutes. Cette trempe a été effectuée en deux étapes : refroidissement brusque de 150 à 60° C, et réchauffement rapide à T_1 après un séjour de 1 mn à 60° C. Pour obtenir une représentation cohérente des isothermes, nous avons pris pour origine le volume maximum observé après réchauffement à T_1 (atteint au bout de 0,03 h en général); le temps étant compté à partir de 0,015 h après le début du réchauffement : $t = 0$ [4].

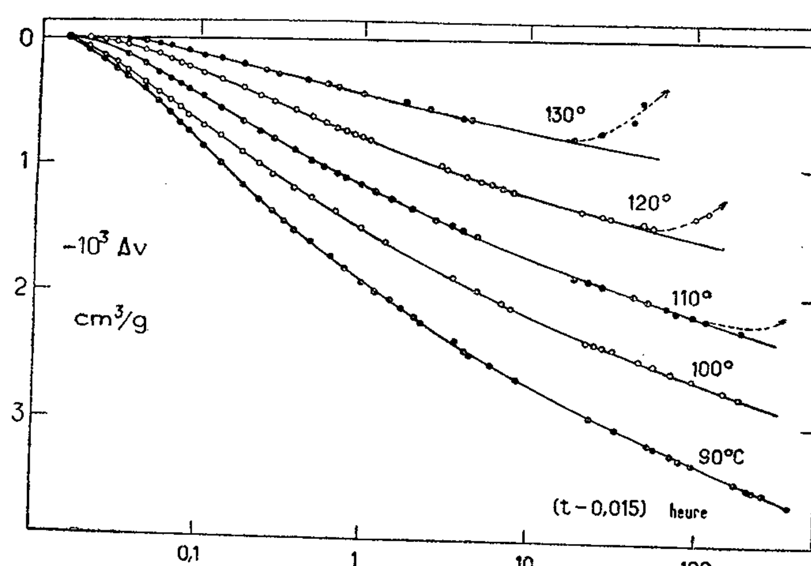


Fig. 1.

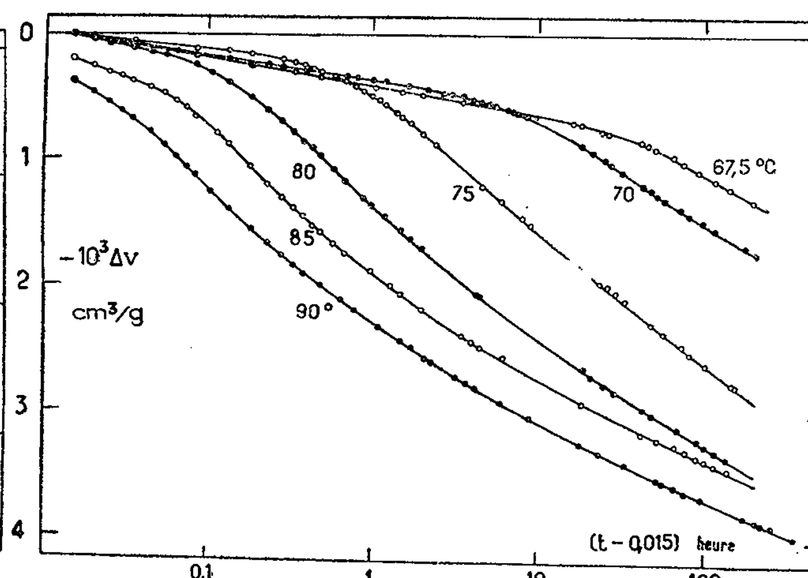


Fig. 2.

La reproductibilité de ces isothermes est excellente. Certaines d'entre elles ont été tracées à partir de valeurs obtenues après trempes répétées avec le même échantillon, ou avec des échantillons différents. Ce qui confirme que l'état initial à 150° C est reproductible et relativement stable. Cependant, un séjour prolongé à 150° C provoque lui aussi une lente contraction; toutefois l'expérience ne peut être poursuivie que pendant quelques heures, car l'échantillon se décompose.

Cette famille de courbes isothermes permet de distinguer trois zones de température.

1. A haute température ($90° \leq T_1 \leq 130°$) la contraction est d'autant plus rapide que T_1 est plus petit (*fig.* 1). Les points aberrants de la fin des isothermes de 120 et de 130° C indiquent la décomposition de l'échantillon qui se manifeste par un dégagement gazeux.

Cette famille de courbes peut être représentée par la relation proposée par Jenckel et Rehage [5]

$$\log(v - v_\infty) = \log(v_0 - v_\infty) - \beta \log\left(\frac{t}{t_0} + 1\right). \tag{1}$$

Cependant, les paramètres v_0 et v_∞, volume initial de l'échantillon et volume d'équilibre, ne sont pas déterminés par l'expérience. Aussi carac-

tériserons-nous ces courbes par la valeur maxima de leur pente : $[\beta]_m = -[dv/d(\log t)]_{max}$ (*fig.* 3).

2. Dans la zone de transition vitreuse ($65^\circ \leq T_1 \leq 85^\circ$) il y a superposition de deux phénomènes. *a*. La contraction est, au début, sensiblement proportionnelle à $\log t$, ce qui est caractéristique de l'état vitreux ([6]). La pente initiale de ces courbes $[\beta] = -dv/d(\log t)$ croît rapidement lorsque T diminue pour atteindre un maximum vers 65° C. *b*. Puis apparaît une contraction analogue à celle décrite plus haut (1) caractérisée par des valeurs de v_0, t_0 et $[\beta]_m$ déterminées cette fois par l'expérience.

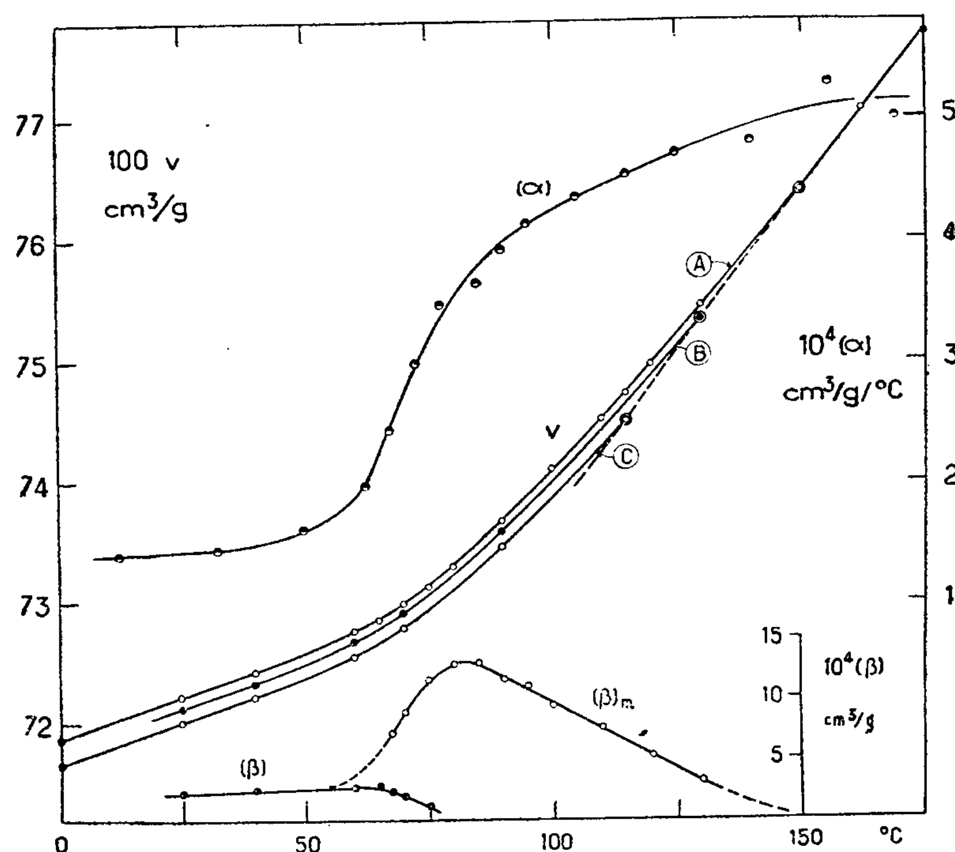


Fig. 3.

3. Enfin, aux basses températures ($T_1 \leq 60^\circ$ C) seule la contraction caractéristique de l'état vitreux subsiste, et la pente $[\beta]$ diminue lentement avec T_1 (*fig.* 3).

Sur la figure 3, nous avons aussi représenté la variation du volume spécifique en fonction de la température dans les conditions expérimentales suivantes : Le volume est celui que l'on mesure avec 0,03 h après trempe de l'échantillon de la température T_0 à T_1. Les courbes A, B, C correspondent respectivement à des valeurs de T_0 = 150, 130 et 115° C. Dans le cas des courbes B et C, l'échantillon a été recuit avant trempe pendant 24 h à 130° (B) et 100 h à 115° (C).

Les trois isobares ainsi obtenues peuvent se superposer par une translation le long de l'axe des volumes. Ce qui indique que la contraction isotherme pendant le recuit (130 et 115° C) « se conserve » aux basses températures.

On a représenté aussi sur cette figure la variation du coefficient de dilatation cubique : $[\alpha] = dv/dT$ déduites de l'isobare A.

Enfin, un examen préliminaire montre, qu'un recuit dans une zone de température s'étendant de 80 à 120° C provoque une augmentation considérable de l'intensité des rayons X diffractés aux petits angles.

Nous ne pouvons approfondir ici l'étude cinétique de ces phénomènes. Notons cependant que ces observations expliquent la divergence des résultats des mesures de certaines propriétés physiques du P. C. V., la chaleur spécifique par exemple ([7]), ([8]). Cela provient du fait que ce corps n'est pas en équilibre métastable au-dessus de sa zone de transition vitreuse : il tend vers une structure plus compacte et plus régulière.

(*) Séance du 25 juin 1956.

([1]) T. ALFREY, N. WIEDERHORN, R. STEIN et A. TOBOLSKY, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1949, p. 701.

([2]) G. NATTA, *Makr. Chem.*, 16, 1956, p. 213.

([3]) W. KAUZMANN, *Chem. Rev.*, 43, 1948, p. 219.

([4]) A. KOVACS, *Thèse*, Paris, 1954.

([5]) E. JENCKEL et G. REHAGE, Communication personnelle.

([6]) A. KOVACS, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1127.

([7]) TH. GAST, *Kunstoffe*, 43, 1953, p. 15.

([8]) S. ALFORD et M. DOLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4774.

ÉLECTROCHIMIE. — *Théorie de l'électrophorèse sur support.* Note (*) de MM. **RENÉ AUDUBERT** et **SERGE DE MENDE**, présentée par M. Eugène Darmois.

Il est possible d'établir une relation permettant de calculer les valeurs des flux hydrodynamiques provoqués par l'évaporation du solvant. La théorie vérifiée par l'expérience permet la détermination des mobilités absolues.

La technique de l'électrophorèse sur supports a connu ces dernières années un développement prodigieux. Faute d'observer certaines précautions, cette méthode risque cependant de conduire à des erreurs d'interprétation dangereuses. C'est ainsi en particulier que les nombres obtenus pour les mobilités ioniques seront parfaitement inexacts, si, comme c'est le plus souvent le cas, on ne tient pas compte de l'entraînement des ions par le flux hydrodynamique.

Quel que soit le support utilisé, le passage du courant provoque en effet inévitablement un dégagement de chaleur entraînant une vaporisation du solvant qui, en tout point, est compensée par un flux de liquide provenant des compartiments anodiques et cathodiques.

La vitesse de déplacement observée est donc la somme de deux vitesses, V vitesse absolue de l'ion et $v_{\text{hydr.}}$ vitesse du flux hydrodynamique de compensation. Suivant que l'on se trouve d'un côté ou de l'autre du milieu du support, $v_{\text{hydr.}}$ sera bien entendu positif ou négatif.

Il est aisé d'établir la variation de la vitesse du flux hydrodynamique en fonction de la position du point considéré.

En effet, par rapport à une origine quelconque en un point d'abscisse x la vitesse du flux hydrodynamique sera $v_{\text{hydr.}x}$; à une distance dx cette vitesse sera $v_{\text{hydr.}(x+dx)}$.

Si on admet que dans le volume élémentaire S dx (S étant la section droite du support) le flux hydrodynamique compense l'évaporation, cette dernière est égale à $Sv_{\text{hydr}\,x} - Sv_{\text{hydr}\,(x+dx)} = - S'\,dv_{\text{hydr}}$. Comme en réalité le support est formé par un assemblage de tubes capillaires, la vitesse d'évaporation en chaque point peut être considérée comme proportionnelle au flux hydrodynamique, et l'on peut donc écrire $- S\,dv_{\text{hydr}} = kv_{\text{hydr}}dx$ ce qui conduit à

$$v_{\text{hydr}} = v_0 \exp(-kx).$$

En fait, comme la compensation hydrodynamique provient aussi bien du compartiment anodique que du compartiment cathodique, il existe en chaque point du support deux flux hydrodynamiques de sens opposés.

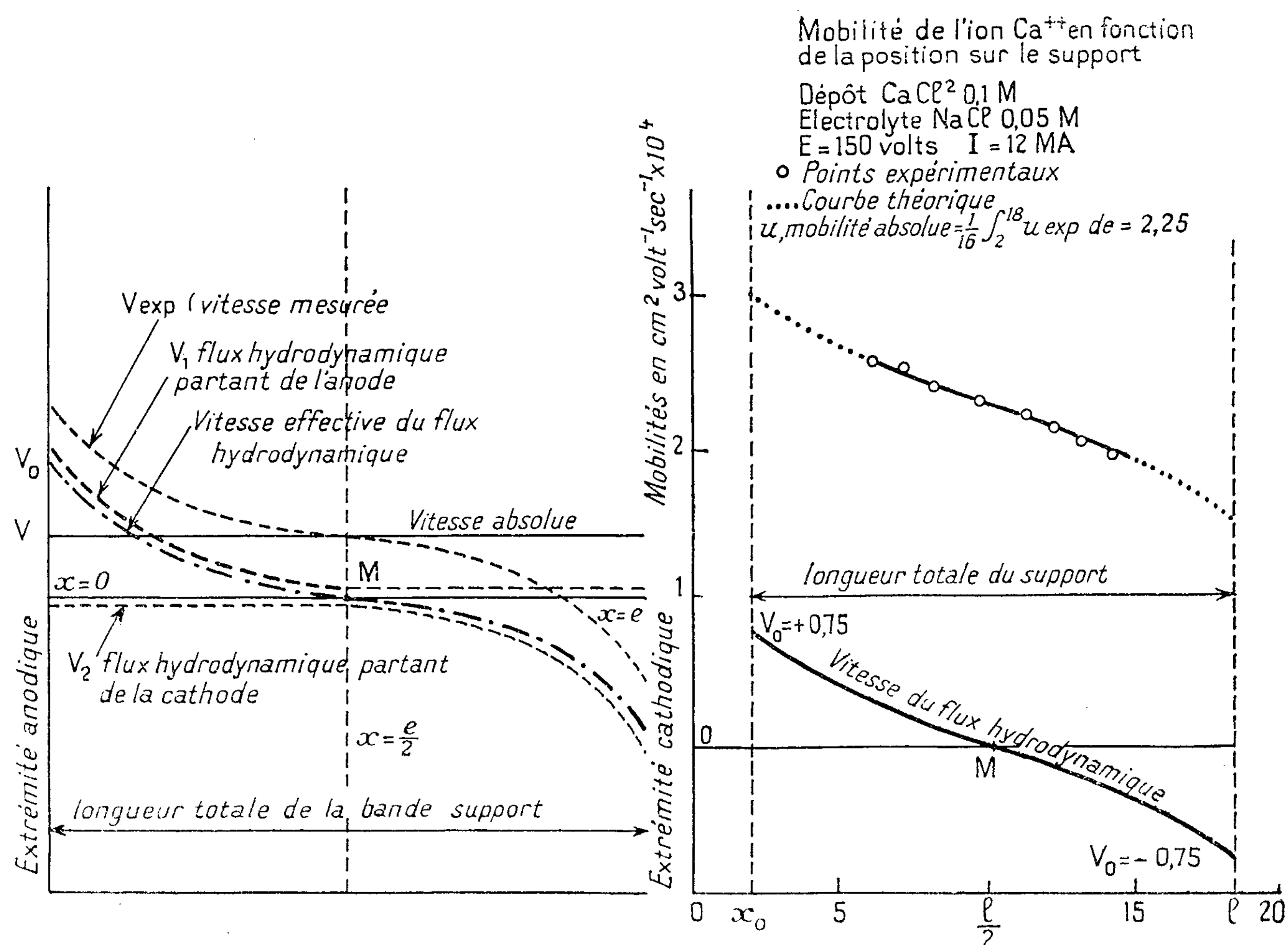


Fig. 1. Fig. 2.

Si l désigne la longueur totale du support, la vitesse de la composante antagoniste sera : $v_{\text{hydr}} = - v_0 \exp(-k(l-x))$ et la valeur du flux hydrodynamique total en chaque point sera donc

$$\Phi_{\text{hydr}} = Sv_0[\exp(-kx) - \exp[-k(l-x)]],$$

$v_{\text{hydr}} = 0$ pour $x = 0$ et $x = l$.

Au milieu du support ($x = l/2$) les deux composantes s'annulent. On vérifie que la dérivée seconde $d^2\Phi/dx^2$ est égale à zéro pour $x = l/2$.

La figure 1 représente la variation des flux hydrodynamiques ainsi que l'influence de leur résultante sur la vitesse expérimentale d'un ion quelconque dont la vitesse absolue est V.

On voit ainsi que la vitesse expérimentale est la somme de deux termes

$$V_{\text{exper}} = V + v_{\text{hydr}}.$$

Il en résulte que la courbe représentant cette vitesse est obtenue par une simple translation égale à V de la courbe représentant le flux hydrodynamique effectif.

Nous avons tenté de vérifier expérimentalement ces relations en déterminant les mobilités de différents cations (Cu^{++}, Cd^{++}, Ag^{+} et Ca^{++}) en différents endroits du support. Les positions des ions métalliques étaient repérées soit par précipitation à l'état de sulfure dans le cas du cuivre de cadmium et de l'argent, soit à l'aide d'un compteur de Geiger dans le cas du calcium (^{45}Ca).

La courbe reproduite sur la figure 2 montre que les points obtenus se placent, aux erreurs d'expérience près, sur la courbe théorique.

Si l'on considère l'équation donnant la vitesse expérimentale, on a

$$V_{\text{exper}}\, dx = V\, dx + v_{\text{hydr}}\, dx,$$

et par suite

$$\int_0^l V_{\text{exper}}\, dx = V l + \int_0^l v_0 \exp(-kx)\, dx - \int_l^0 v_0 \exp[-k(l-x)]\, dx.$$

Du fait de la symétrie des deux flux antagonistes par rapport au milieu de la feuille

$$\int_0^l v_0 \exp(-kx)\, dx = \int_l^0 v_0 \exp[-k(l-x)],$$

il en résulte que la vitesse absolue est égale à $(1/l)\int_0^l v_{\text{exper}}\, dx$ (1).

Dans ces conditions, le tracé de la courbe expérimentale permet d'atteindre les vitesses absolues.

Le tableau reproduit à titre d'exemple les résultats expérimentaux obtenus pour Ag^{+}, Ca^{++}, Cd^{++} et Cu^{++}.

	Mobilité		$k = \dfrac{\text{mobilité sur papier.}}{\text{mobilité en solution.}}$
	sur papier.	en solution.	
Ag^{+}	2,7	5,90	0,457
Ca^{++}	2,3	5,10	0,450
Cd^{++}	2,25	4,85	0,463
Cu^{++}	2,20	4,80	0,458

$$k = 0,457 \pm 0,007.$$

Ces mobilités ont été déterminées à partir de solutions de nitrates d'argent, de cadmium et de cuivre 0,1 M, l'électrolyte étant du nitrate de potassium 0,05 M. Dans le cas du ^{45}Ca l'électrolyte était du chlorure de sodium 0,05 M, car les déterminations étaient effectuées avec une solution de Cl_2Ca 0,1 M.

Dans toutes nos expériences la température était voisine de 20° C et le support utilisé, du papier pour chromatographie n° 302 des papeteries d'Arches.

On remarque que le rapport de la mobilité déterminée sur papier, à partir de la vitesse absolue à la mobilité du même ion en solution aqueuse, conserve toujours une valeur sensiblement constante. Ce rapport est caractéristique du support utilisé.

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) En première approximation nous avons négligé l'osmose électrique, ce qui est légitime pour des expériences de courte durée effectuées avec des gradients de potentiels relativement faibles. Il serait d'ailleurs facile d'en tenir compte puisque la composante due à ce phénomène conserve une valeur constante en tous les points.

ÉLECTROCHIMIE. — *Identification des complexes dans une solution de cyanure de potassium et de cuivre.* Note (*) de MM. **Coriolan Calmar** et **Max Costa**, présentée par M. Eugène Darmois.

On arrive par le dosage conductimétrique à l'identification des complexes $[(CN)_3Cu]K_2$ et $[(CN)_2Cu]K$.

L'un de nous ayant montré que l'on pouvait, par conductimétrie, doser les complexes formés dans les solutions de cyanures et principalement le cyanure d'argent (1), nous avons utilisé cette méthode pour identifier les différents complexes qui peuvent se former lors de la dissolution du cyanure cuivreux dans une solution de cyanure de potassium.

Les courbes représentent la variation de la résistance en fonction du nombre de centimètres cube d'acide titrant (HCl N/5) ajoutés.

Les complexes formés sont fonction du rapport CN/Cu; les courbes I et II donnent les deux valeurs extrêmes de ce rapport.

Figure 1 (1er cas). — Le cyanure cuivreux est dissous dans une solution contenant un grand excès de cyanure de potassium.

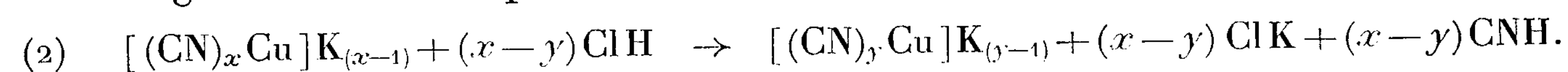
La partie AB correspond à la neutralisation de l'excès de cyanure de potassium



(1) $$CNK + ClH \rightarrow ClK + CNH.$$

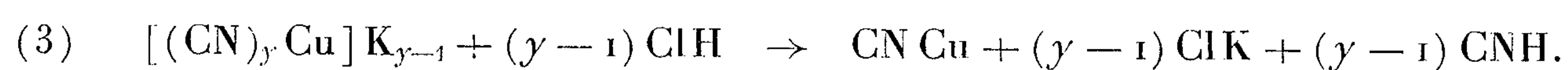
Au point B le changement de pente indique le début de l'attaque d'un complexe.

Le segment BC correspond donc à la réaction



(2) $$[(CN)_xCu]K_{(x-1)} + (x-y)ClH \rightarrow [(CN)_yCu]K_{(y-1)} + (x-y)ClK + (x-y)CNH.$$

Enfin CD correspond à la destruction du complexe formé par la réaction précédente et la précipitation du cyanure cuivreux :



$$(3) \quad [(CN)_y Cu] K_{y-1} + (y-1) ClH \rightarrow CN Cu + (y-1) ClK + (y-1) CNH.$$

DE représente la variation de la résistance due à l'addition des ions H^+.

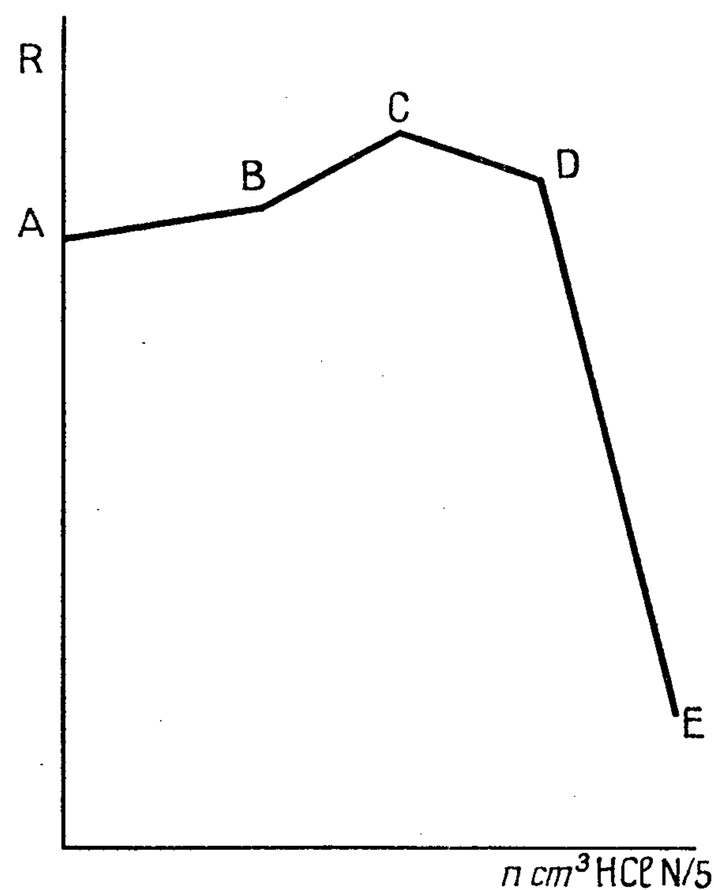


Fig. 1.

Connaissant le titre de l'acide et le poids de cyanure cuivreux mis en solution, il nous a été possible de calculer les valeurs de x et de y.

En effet dans l'équation (3) nous voyons que 89,5 g de CNCu sont précipités par $(y-1)\,36{,}5$ g de ClH.

Si p est le poids de CNCu précipité et p' celui de ClH utilisé pour cette précipitation on peut écrire :

$$\frac{(y-1).36{,}5p}{89{,}5} = p'.$$

Connaissant p' et p on en déduit y.

Les valeurs trouvées sont :

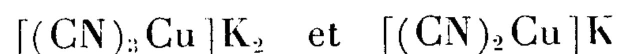
$$x = 2{,}99 = 3, \qquad y = 1{,}81 = 2.$$

Figure 2 (2e cas). — La solution titrée a été préparée avec un excès de cyanure cuivreux, et donc saturée en CN Cu.

Dans ce cas la portion correspondant à la réaction (1) n'existe plus, et à partir des réactions (2) et (3) on obtient pour les valeurs de x et y :

$$x = 3, \qquad y = 2.$$

En définitive ces résultats peuvent nous conduire à considérer l'existence des complexes



$$[(CN)_3Cu]K_2 \quad \text{et} \quad [(CN)_2Cu]K$$

comme probable.

Par contre la formation d'autres complexes ([2]) n'a pu être décelée, sans doute à cause de leurs conductibilités trop voisines.

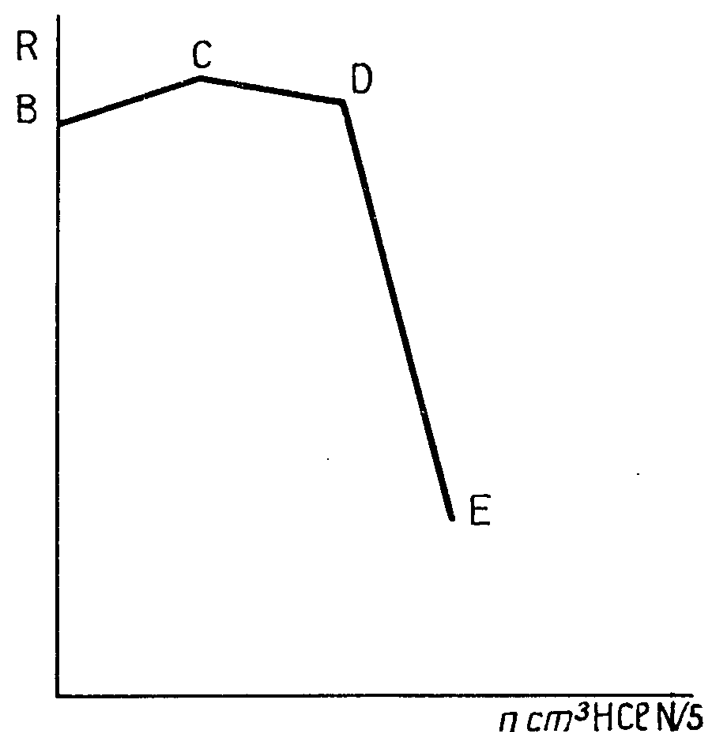


Fig. 2.

De plus nous voyons qu'à 25° C le complexe qui se forme par saturation d'une solution de cyanure de potassium par le cyanure cuivreux est le tricuprocyanure de potassium.

(*) Séance du 25 juin 1956.

([1]) C. Calmar, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1465.

([2]) Gallais, *Bull. Soc. Chim.*, 12, 1945; Bonner, *Chem. Met. Eng.*, 34, 1927, p. 84-85; *Mineral Dressing Notes*, 17, 1950; Kunsiiert, *Z. Anorg. Chem.*, 41, 1904, p. 359-376; Smith, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 56, 1929, p. 397-408; Britton et Dodd, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 100-104; Brigando, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 903.

CHIMIE MINÉRALE. — *Origine des variations de composition du sulfure de nickel hexagonal.* Note de M. **Marc Laffitte**, présentée par M. Georges Chaudron.

De la comparaison des densités mesurées et des densités calculées à partir des données cristallographiques, il résulte que les défauts responsables des écarts à la composition NiS du monosulfure de nickel hexagonal sont des lacunes dans le réseau des atomes de nickel.

Dans une précédente Note ([1]), nous avons indiqué les limites du domaine d'existence du monosulfure de nickel hexagonal en fonction de la composition et de la température. Les écarts à la composition NiS correspondent

toujours à un excès de soufre. Pour expliquer ce fait expérimental, il y a *a priori* trois possibilités : on peut en premier lieu supposer que le soufre en excès se place en position interstitielle dans le réseau du sulfure; on peut aussi penser que du soufre se loge dans des positions normalement occupées par du nickel, suivant un mode dit de substitution; on peut enfin imaginer une dernière possibilité, celle de lacunes dans le réseau des atomes de nickel.

Pour savoir quel genre de défauts est effectivement responsable des écarts de composition, nous avons eu recours à la comparaison des densités mesurées et calculées.

Les sulfures dont nous avons étudié les densités ont été préparés par synthèse directe, sous une pression résiduelle inférieure à 10^{-4} mm de mercure, en ampoules de silice transparente scellées. Un séjour de deux mois à 600° C suffisait largement pour réaliser l'homogénéité.

Les densités ont été mesurées par une méthode micropycnométrique, mise au point par H. Mondange [2]. Les micropycnomètres étaient remplis sous une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} mm de mercure, dans une enceinte dont la température était réglée au dixième de degré près. Nous avons utilisé dans nos essais comme liquide pycnométrique l'orthodiéthylphtalate en raison de sa très faible tension de vapeur. Les résultats obtenus à 21,5° C ont été corrigés et rapportés à la densité de l'eau à 4° C. Ils sont consignés dans la figure (courbe I). Le calcul des densités a été fait en utilisant les données cristallographiques déterminées dans le travail cité plus haut [1] et rassemblées dans le tableau ci-joint.

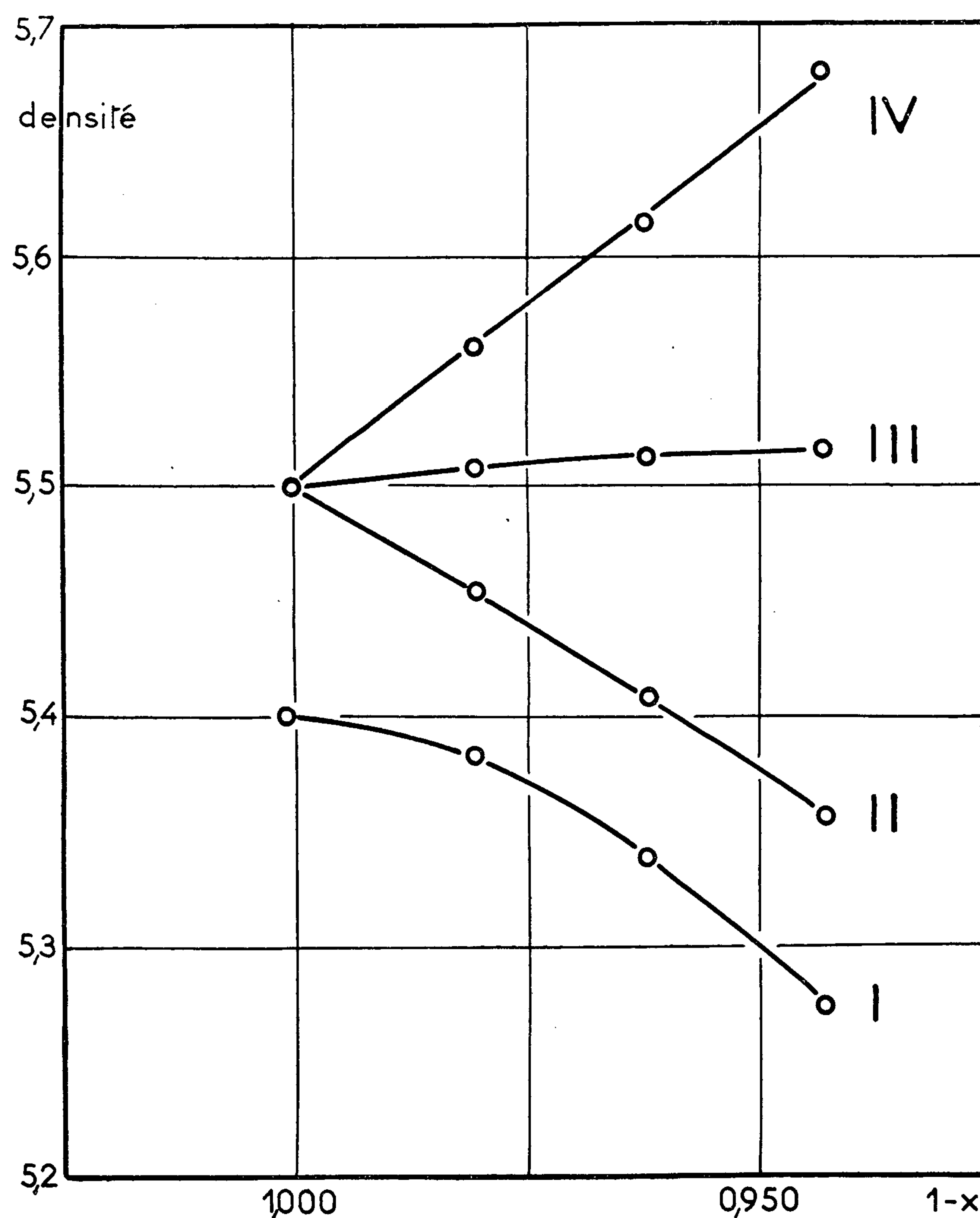
Composition.	a(Å).	c(Å).
$Ni_{1,000}S$	$3,439_2$	$5,348_4$
$Ni_{0,980}S$	$3,436_4$	$5,336_4$
$Ni_{0,961}S$	$3,433_6$	$5,323_4$
$Ni_{0,943}S$	$3,431_8$	$5,312_4$

Les courbes II (lacunes), III (substitutions) et IV (insertions) de la figure sont construites en supposant que pour la composition rigoureusement stoechiométrique $Ni_{1,000}S$ le monosulfure de nickel ne présente aucun défaut de structure. La présence dans le réseau d'un nombre égal de lacunes de nickel et de lacunes de soufre, ne changerait pas la composition mais entraînerait une translation des courbes parallèlement à l'axe des densités, vers les faibles densités.

Les courbes expérimentales (I) et calculées dans l'hypothèse des lacunes (II) sont parallèles : la densité augmente quand la concentration en nickel diminue. Donc *ce sont des lacunes de nickel qui sont responsables des écarts de composition du monosulfure de nickel hexagonal.*

L'existence d'un écart systématique entre la courbe expérimentale et

la courbe calculée dans l'hypothèse des lacunes réticulaires ne semble pas dépendre de l'état de cristallisation du sulfure : en effet, des mesures faites sur des phases préparées à 800° C, température voisine du point de fusion, ont conduit à des densités identiques à 1/1000e près. Cet écart ne peut



donc être attribué qu'à la présence de porosités submicroscopiques inaccessibles au liquide pycnométrique ou à celle de positions vacantes en nombre égal dans le réseau du métal et dans celui du soufre. Les techniques expérimentales dont on dispose actuellement ne permettent pas de choisir entre ces deux hypothèses.

G. Hägg et I. Sucksdorff ([3]), en tentant de préciser la cause des variations de composition du monosulfure de fer hexagonal, qui correspondent comme dans le cas du sulfure de nickel à un excès de soufre, avaient admis que cet excès résultait de la présence de lacunes d'atomes de fer dans le

réseau. Il est intéressant de rapprocher ces conclusions de celles auxquelles nous venons de parvenir. On peut en effet se demander si l'identité du type de défaut postulé dans ces deux composés entraîne une même variation relative du volume de la maille cristalline en fonction de la teneur en soufre. Tenant compte du fait qu'une variation de composition de 5,5 % S entraîne, selon Hägg et Sucksdorff, dans le cas de FeS une variation de volume de 4,36 %, il résulte que la variation de composition de 1,46 % observée dans le cas de NiS devrait entraîner dans cette hypothèse une variation de volume de 1,16 %. Nous trouvons d'après les mesures aux rayons X une variation de 1,11 %, en excellent accord avec la valeur prévue.

(1) M. Laffitte et J. Bénard, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 518.
(2) Communication personnelle.
(3) *Z. Phys. Chem.*, **22** B, 1933, p. 444.

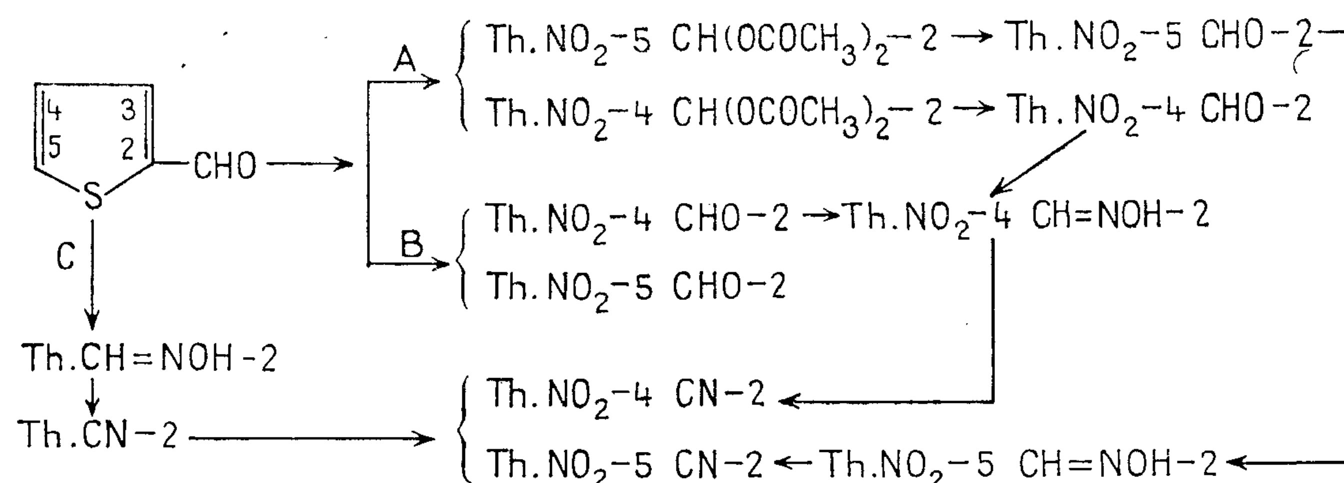
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparations et propriétés des aldéhydes et des cétones nitrés dérivés du thiophène*. Note (*) de MM. **Jean Tirouflet** et **Pierre Fournari**, présentée par M. Marcel Delépine.

La nitration du thiophènealdéhyde-2 en milieu acétique donne surtout le nitro-5 thiophènealdéhyde-2 diacétate et un peu de nitro-4 thiophènealdéhyde-2 diacétate. La structure des deux isomères est établie par transformation des oximes en nitro-cyano-2 thiophènes. Synthèses à partir du nitro-5 thiophènealdéhyde-2.

La comparaison systématique de la série benzénique et de la série thiophénique que nous avons entreprise récemment (1) nécessitait la préparation des aldéhydes et cétones nitrés dérivés du thiophène. Outre l'intérêt direct présenté par ces composés et leurs dérivés, du point de vue physicochimique, ceux-ci doivent en effet fournir une voie d'accès facile et sélective aux acides nitrés isomères dont on connaît les difficultés de séparation.

La nitration du thiophènealdéhyde-2 a déjà été étudiée (2), (3), mais les auteurs n'avaient pu isoler que l'isomère 5. En reprenant cette étude nous avons constaté que la proportion relative des deux isomères dépend essentiellement du milieu réactionnel. Si l'on effectue la nitration en présence d'anhydride acétique (voie A) on obtient surtout l'isomère 5 car l'attaque électrophile a lieu sur le diacétate et le groupement — $CH(OCOCH_3)_2$ a un caractère polaire trop faible pour contrarier l'orientation imposée par l'hétéroatome. En l'absence d'anhydride acétique (voie B), le groupement CHO reste libre; sa polarité est suffisante pour compenser partiellement l'orientation privilégiée en orientant en 4. On obtient effectivement dans ce cas une forte proportion d'isomère 4 mais le rendement global reste alors très faible par suite de l'oxydation.

La structure des deux isomères a été déterminée par transformation des oximes en nitrocyano-2 thiophènes selon le schéma ci-dessous :



Th, noyau thiophénique; A, nitration dans l'anhydride acétique; B, nitration par HNO_3 ou le mélange sulfonitrique; C, synthèse des deux nitriles isomères par la méthode de Reynaud et Delaby (4).

Séparation des isomères. — On ajoute peu à peu, en refroidissant, un mélange de 93 g de HNO_3 et de 670 ml d'acide acétique à une solution de 129 g de thiophènealdéhyde-2 dans 400 ml d'anhydride acétique. On termine la réaction par chauffage à 50° et l'on hydrolyse par l'eau glacée. Le précipité obtenu, constitué essentiellement de nitro-5 thiophènealdéhyde-2 diacétate (I), est recristallisé dans l'alcool, F 73° (71 %). Les eaux mères de précipitation et de cristallisation abandonnent par refroidissement une nouvelle fraction. Cette fraction dissoute dans le mélange éther-ligroïne abandonne par évaporation très lente des plaquettes micacées et des cristaux rhomboédriques. Ces cristaux, triés à la main et soumis à de nouvelles cristallisations, donnent le nitro-4 thiophènealdéhyde-2 diacétate, $C_9H_9O_6NS$, (II) F 78° (3 %).

Par hydrolyse sulfurique on transforme (II) en nitro-4 thiophènealdéhyde-2, $C_5H_3O_3NS$, F 56°. Le nitro-4 thiophènealdoxime-2, $C_5H_4O_3N_2S$, $F_{déc}$ 172°, déshydraté par l'anhydride acétique donne le nitro-4 cyano-2 thiophène, F 102-103°, identique au composé obtenu suivant C (PF mélange inchangé).

Par une suite de transformations analogues, on obtient de même à partir de (I) : le nitro-5 thiophènealdéhyde-2, F 74°, le nitro-5 thiophènealdoxime-2, $F_{déc}$ 164° (5) et le nitro-5 cyano-2 thiophène, F 44° (4). Ce dernier composé est transformé facilement en acide nitro-5 thiophènecarboxylique-2, F 155°. Cette série de transformations constitue une voie d'accès facile pour cet acide car le rendement global reste excellent

Le nitro-5 thiophènealdéhyde-2 réagit facilement sur les composés à méthylène actif : par condensation sur l'acide malonique en présence de pyridine, puis décarboxylation, on obtient l'acide β [nitro-5 thiényl]-2 acrylique, $C_7H_5O_4NS$, F 260°, isologue de l'acide nitrocinnamique; la condensation sur le N-phénylhomophtalimide en présence de pipéridine donne le [nitro-5 thénylidène]-2 N-phénylhomophtalimide, $C_{20}H_{12}O_4N_2S$, aiguilles jaunes, F 290°.

Dans la nitration de l'acéto-2 thiénone suivant Rinkes ([6]), on obtient par contre un pourcentage élevé d'isomère-4, car dans ce cas le carbonyle n'est pas diacétylé. Outre les isomères signalés par Rinkes nous avons isolé un oxime F 218° qui est probablement un isomère géométrique du nitro-5 acéto-2 thiénoneoxime, F 190° de Rinkes.

Les phénylhydrazones des aldéhydes et des cétones nitrés sont fortement colorés. On trouvera ci-dessous les constantes de ces composés.

Nitro-4 thiophènealdéhyde-2. — Phénylhydrazone, $C_{11}H_9O_2N_3S$, F 200°, rouge; *p*-bromophénylhydrazone $C_{11}H_8O_2N_3SBr$, F 182°, rouge orangé.

Nitro-5 thiophènealdéhyde-2. Phénylhydrazone, F 178°, rouge très foncé, *p*-bromophénylhydrazone, F 198°, rouge foncé.

Nitro-4 acéto-2 thiénone *p*-bromophénylhydrazone, $C_{12}H_{10}O_2N_3BrS$, F 198°, orangé; nitro-5 acéto-2 thiénone *p*-bromophénylhydrazone, F 222°, rouge. La *p*-bromophénylhydrazone du thiophènealdéhyde-2, $C_{11}H_9N_2BrS$, F 142° est phototrope.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) J. Tirouflet, P. Fournari et J. P. Chane, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1799.

(2) B. M. Zoubarovsky, *Comptes rendus Acad. Sc. U. R. S. S.*, **83**, 1952, p. 85.

(3) T. M. Patrick et W. S. Emerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 1356.

(4) *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1614.

(5) E. C. Hermann (E. I. du Pont de Nemours), U. S. 2.649.461, 18 août 1953 [C. A. **48**, 8264 *g*].

(6) *Rec. Trav. Chim.*, 52, 1933, p. 538.

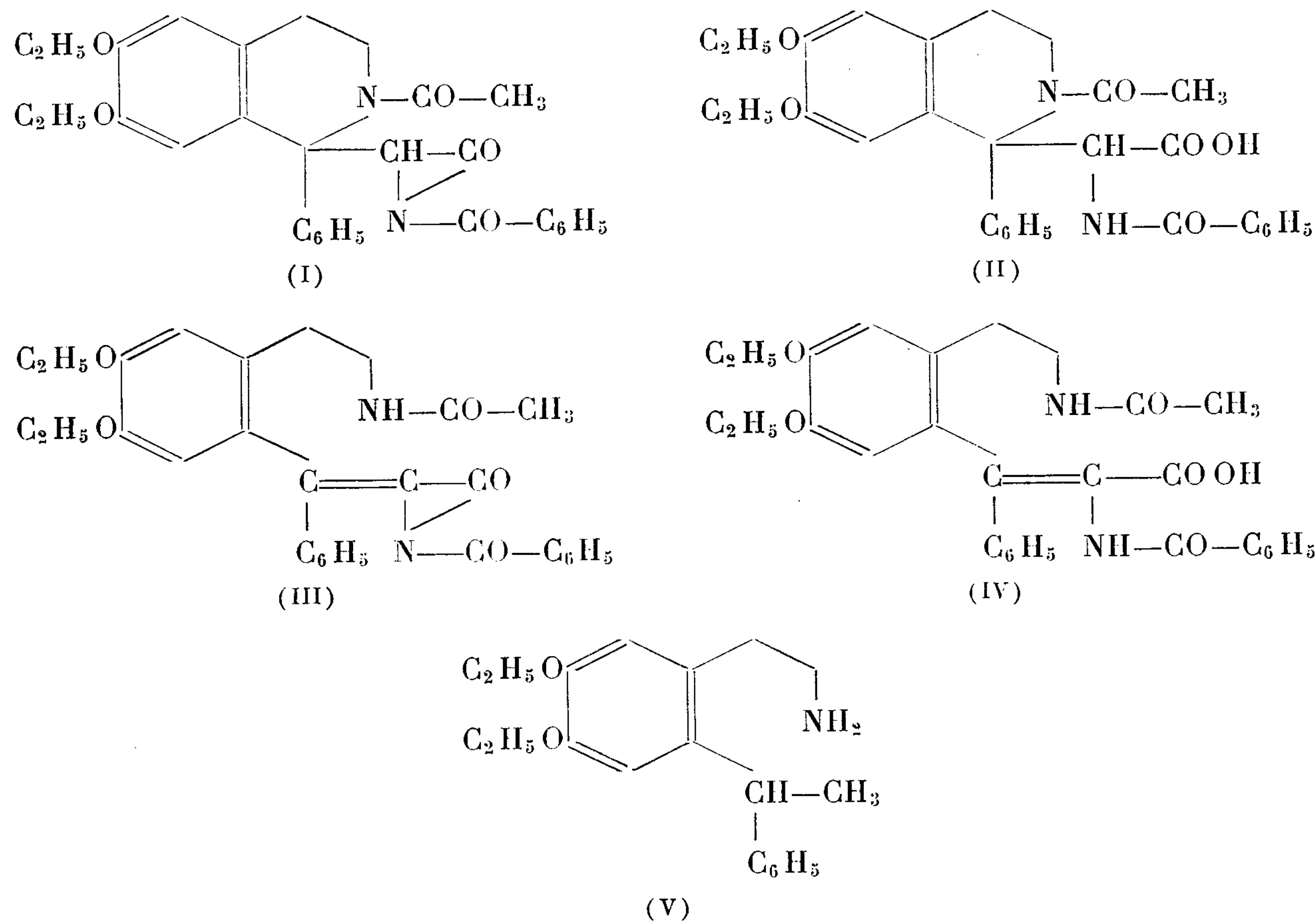
CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition d'acide hippurique à la double liaison en 1-2 des dihydroisoquinoléines.* Note de M. **Jean Gardent**, présentée par M. Marcel Delépine.

La phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine réagit avec l'acide hippurique, en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium pour donner une azolactone d'un type particulier.

Poursuivant l'étude des propriétés de la double liaison en 1-2 et du caractère cétonique du carbone 1 des dihydroisoquinoléines substituées en 1, nous avons fait réagir l'acide hippurique sur la phényl-1 diéthoxy-6.7 dihydroisoquinoléine. Notre mode opératoire est calqué sur celui utilisé dans la préparation de substances appelées azolactones par Erlenmeyer ([1]), à partir d'aldéhydes et d'acide hippurique; il comporte un chauffage au bain-marie en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium. Dans ces conditions, on obtient le produit (I) par addition des éléments de l'acide hippurique sur la double liaison 1-2 avec fermeture concommitante du cycle azolactone et acétylation de la fonction amine secondaire qui s'était trouvée créée au cours de la réaction.

En plus des indications fournies par son mode de formation, sa coloration jaune, son caractère neutre et son analyse élémentaire, la structure de ce produit est démontrée par sa dégradation soit en milieu acide, soit en milieu alcalin.

Sous l'action de ClH concentré, l'azolactone (I) se transforme lentement à froid et rapidement à chaud en l'acide (II).



Ce dernier régénère l'azolactone de départ, soit sous l'influence du chlorure de benzoyle en milieu pyridiné, soit sous l'action de la chaleur à sec. Ces deux réactions aisées d'ouverture et de fermeture démontrent la réalité du cycle azolactone.

Par ailleurs nous avons tenté, sans succès, l'hydrogénation de l'acide (II) par le couple zinc-nickel ([2]) en milieu alcalin. Sachant que cette méthode d'hydrogénation est particulièrement indiquée dans le cas des acides éthyléniques, ceci nous permet d'affirmer l'absence d'une double liaison dans l'acide (II) et par suite, dans l'azolactone (I). Nous pouvons donc conclure que dans ces deux produits le cycle isoquinoléique est resté fermé et que les formules III et IV, qui ne pouvaient être exclues *a priori* ([3]), peuvent être rejetées.

Sous l'action de la potasse dans l'alcool amylique à l'ébullition, l'azolactone (I) se dégrade avec libération d'ammoniaque et des acides acétique et benzoïque, et formation d'une base dans laquelle le cycle isoquinoléique se trouve ouvert. Cette base présente en effet les caractères d'une amine primaire. Elle donne la

réaction colorée de Pesez ([4]) au chlorure de *p*-nitrophényldiazonium et se prête à la formation d'un phtalimide de caractère neutre. Nous proposons pour cette base la formule (V), qui nous nous paraît très probable.

Azolactone acétylée (I) : $C_{30}H_{30}O_5N_2$, calculé %, C 72,27; H 6,06; N 5,62 ; trouvé %, C 71,96; H 6,06; N 5,83.

Cristaux jaunes insolubles dans l'eau, les acides et les alcalis dilués à froid, très peu solubles dans l'alcool et le benzène à froid et un peu plus à chaud. F 225°-226°.

Acide (II) : $C_{30}H_{32}O_6N_2$, calculé %, C 69,74; H 6,24; N 5,42; trouvé %, C 69,55; H 6,24; N 5,32.

Cristaux incolores insolubles dans l'eau et les acides dilués, solubles dans les alcalis dilués, relargués par les alcalis concentrés. F 193°-195°.

Base (V) : huileuse et légèrement soluble dans l'eau. Donne un hydrate à 1 mol d'eau. F. vers 80° et se carbamate facilement à l'air.

Chlorhydrate de la base (V) : $C_{20}H_{27}O_2N$, ClH, calculé %, Cl 10,14; trouvé %, Cl 10,01.

Cristaux incolores peu solubles dans l'eau et pratiquement insolubles en présence d'un excès de ClH. F. 171°-174°.

Dérivé benzoylé de la base (V) : $C_{27}H_{31}O_3N$, calculé %, C 77,66; H 7,49; N 3,35; trouvé %, C 77,72; H 7,20; N 3,31.

Cristaux incolores peu solubles dans l'alcool à froid, plus solubles à chaud. F 137°.

Phtalimide de la base (V) : $C_{28}H_{29}O_4N$, calculé %, C 75,82; H 6,59; N 3,16; trouvé %, C 75,56; H 6,49; N 3,34.

Cristaux incolores peu solubles dans l'alcool à froid, plus solubles à chaud. F 145°-146°.

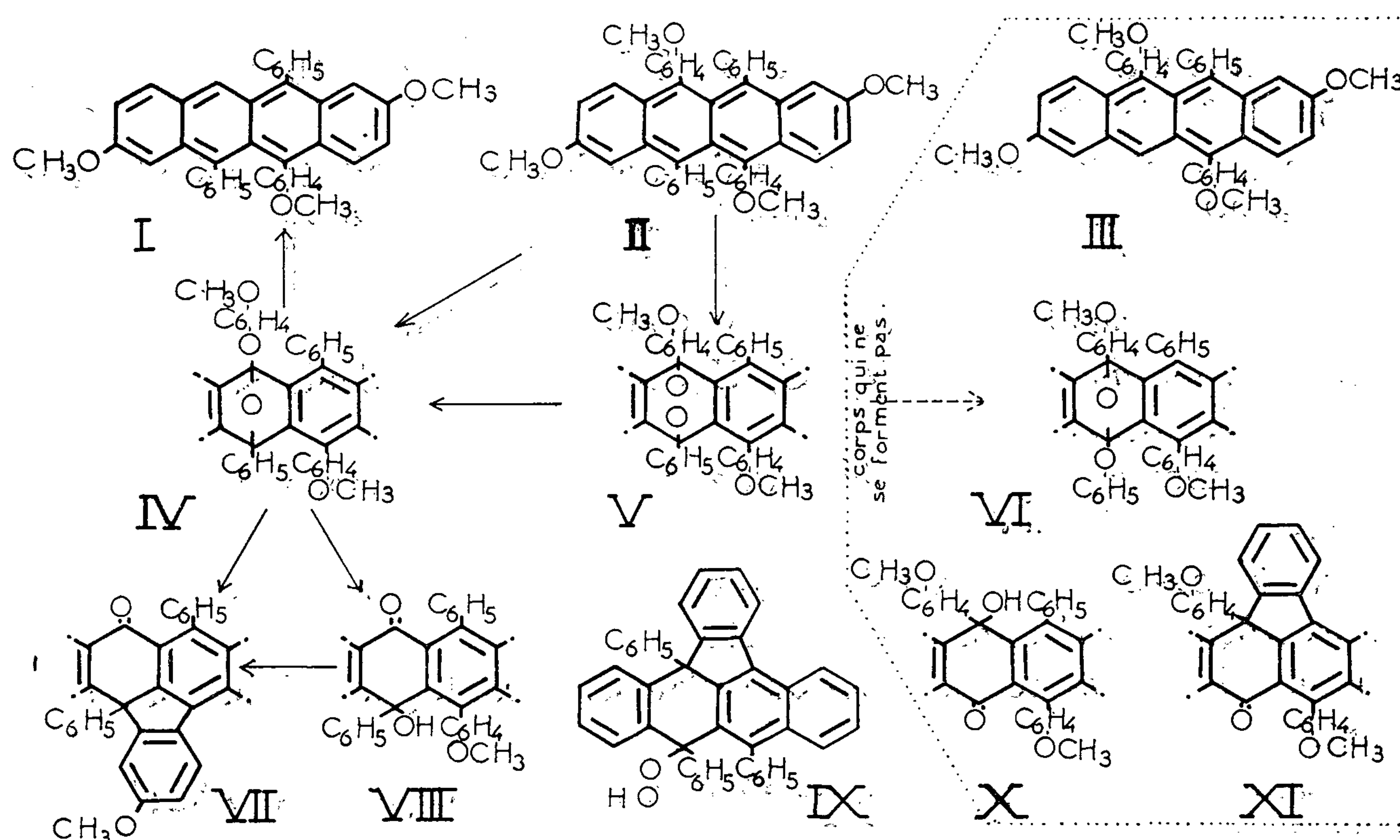
(1) *Ann. Chem.*, 275, 1893, p. 3.
(2) V. HARLAY, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 304; *Gallica pharmaceutica acta*, 1944, p. 45.
(3) J. GARDENT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1334.
(4) M. PESEZ et P. POIRIER, *Bull. Soc. chim.*, 1953, p. 754.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des méthoxyles sur les transformations chimiques du photooxyde rubrénique*. Note (*) de M. **JACQUES PERRONNET**, transmise par M. Charles Dufraisse.

La présence de méthoxyles sur les phényles latéraux modifie les propriétés du photooxyde et de l'isooxyde rubréniques. Il ne se forme qu'un des deux isooxydes prévisibles dont on détermine la formule d'après ses produits de tranformation.

L'étude porte sur la série du rubrène tétraméthoxylé II, corps qui a l'avantage de se former seul par réaction rubrénique ([1]). Son photooxyde, V,

déjà décrit ([2]), a un comportement différent de celui de son analogue le photooxyde de rubrène non méthoxylé. Traité dans les conditions selon lesquelles ce dernier s'isomérise avec de bons rendements en isooxyde (I_2Mg à 0°), le photooxyde V résinifie si la durée de réaction dépasse 10 mn, ou, dans les conditions optima, donne un mélange d'isooxyde IV et de cétone hydroxylée VIII.

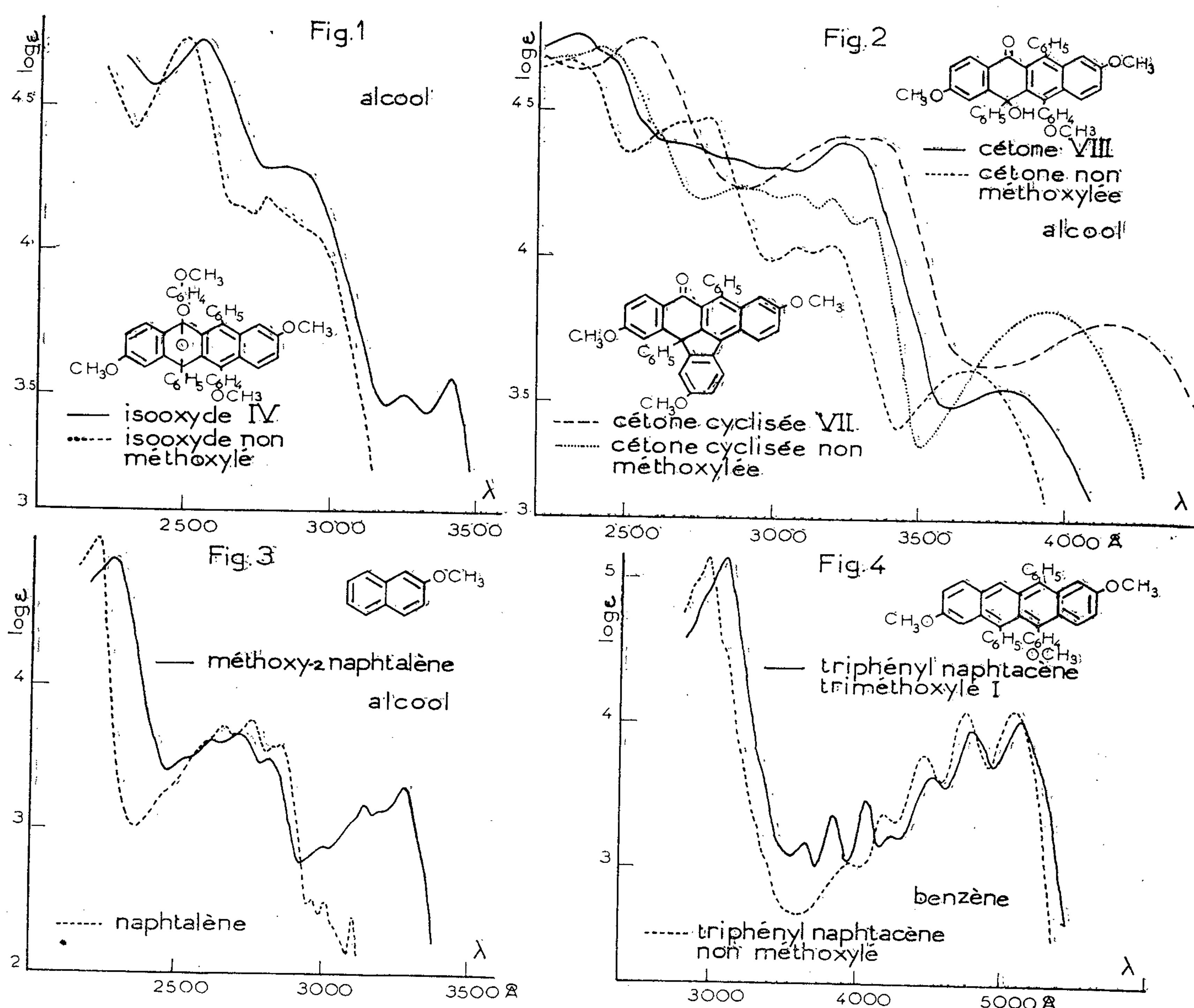


En série non méthoxylée, les acides isomérisent le photooxyde en un hydroperoxyde à squelette phénylènedihydronaphtacénique, IX, ([3]). Avec le photooxyde V, l'isomérisation est tout autre : l'enchaînement peroxydique n'est pas conservé, c'est l'isooxyde qui se fait en mélange avec ses cétones d'hydrolyse, VII et VIII. En particulier, par agitation à froid avec de l'acide acétique pur (conditions dans lesquelles on a vérifié que le photooxyde de rubrène simple ne se transforme pas, tandis qu'à l'ébullition il donne l'hydroperoxyde IX), on obtient l'isooxyde avec un rendement acceptable. Il était alors logique d'essayer de photooxyder le rubrène II en milieu acide; on a obtenu le résultat espéré : la photooxydation d'une solution acétique de rubrène II donne directement l'isooxyde IV avec des rendements de l'ordre de 70 %.

Ce produit incolore, $C_{46}H_{36}O_6$, F_{inst} 238-239°, a un spectre d'absorption voisin de celui de l'isooxyde de rubrène ordinaire (*fig.* 1). Dans le proche ultraviolet il présente des bandes supplémentaires vraisemblablement dues au groupe méthoxylé fixé sur la partie naphtalénique du squelette dihydronaphtacénique (bandes de Valls, voir plus loin). Le spectre du méthoxy-2 naphtalène

(*fig.* 3) présente, lui aussi, ces bandes supplémentaires par rapport au spectre du naphtalène.

La structure de l'isooxyde de rubrène telle qu'elle a été établie par Badger et ses collaborateurs ([4]), laisse prévoir l'existence de deux isooxydes tétraméthoxylés, IV et VI, suivant que l'aryle décroché est le *p*-méthoxyphényle (anisolyle) ou le phényle. Il était intéressant de déterminer lequel des deux se fait en prépondérance. Or c'est le produit IV qui se forme, et il se forme seul; je n'ai pu déceler, en effet, de traces de son isomère. C'est donc l'anisolyle, et non le phényle, qui migre sur l'oxygène. La formule IV a été établie par quelques réactions calquées sur celles qui ont été effectuées dans la série du rubrène ordinaire ([5]).



L'hydrolyse de l'isooxyde en milieu acide faible (acide acétique + 15 % d'eau) donne un produit jaune pâle, F_{inst} 218-219°, formant un solvate avec une molécule de benzène, F_{inst} 188-189°. L'analyse indique que ce produit renferme cinq atomes d'oxygène et un hydrogène mobile; c'est donc la cétone

hydroxylée VIII, $C_{39}H_{30}O_5$, et non pas la cétone X. Son spectre d'absorption ressemble à celui du produit analogue non méthoxylé (*fig.* 2).

L'hydrolyse de l'isooxyde en milieu acide plus fort (acide acétique + 2,5 % SO_4H_2 au reflux) conduit à un autre produit jaune, F_{inst} 274-275°, donnant aussi un solvate avec le benzène F_{inst} 186-188°. L'analyse attribue à ce corps la formule VII, $C_{39}H_{28}O_4$, qui ne contient que quatre atomes d'oxygène, écartant la formule XI qui en possède cinq. Le spectre d'absorption, semblable à celui du produit correspondant non méthoxylé, mais décalé de 150 Å vers les plus grandes longueurs d'onde (*fig.* 2), confirme qu'il s'agit de la cétone cyclisée. A titre de recoupement, j'ai effectué la cyclisation par les acides (acide acétique + 4 % SO_4H_2 au reflux) de la cétone VIII en la cétone VII.

Enfin la réduction totale de l'isooxyde par $AlLiH_4$ conduit au triphénylnaphtacène triméthoxylé, I, $C_{39}H_{30}O_3$, F_{inst} 233-234°. Ce composé est très semblable au triphénylnaphtacène ([6]) : ses cristaux sont jaune orangé, et ses solutions ont une intense fluorescence verte. Son spectre d'absorption (*fig.* 4) présente, par rapport à celui du triphénylnaphtacène, les mêmes différences que le spectre du rubrène tétraméthoxylé II, par rapport à celui du rubrène simple. Il y apparaît, entre les groupes principaux, un groupe de bandes dues à la présence de méthoxyles sur le squelette naphtacénique; Valls en a fait la démonstration antérieurement ([7]). Avec l'isooxyde de formule VI, la même réduction aurait donné le triphénylnaphtacène tétraméthoxylé, III, de composition centésimale très nettement différente.

Trois points peuvent être dégagés de ces différents résultats :

1° L'enchaînement peroxydique du photooxyde est rendu plus fragile par la présence de méthoxyles en para sur les phényles latéraux.

2° D'après le mécanisme proposé par Badger et ses collaborateurs pour l'isomérisation du photooxyde ([4]), la formation préférentielle d'isooxyde de formule IV (plutôt que VI) prouve que, dans cette isomérisation, la mobilité de l'anisolyle est considérablement plus grande que celle du phényle.

3° D'autre part, le fait que l'isooxyde IV s'hydrolyse plus facilement que son analogue non méthoxylé montre que, pour la réaction d'hydrolyse également, l'anisolyle est plus mobile que le phényle.

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) C. Dufraisse, A. Étienne et J. Valls, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1101.

(2) J. Valls, *Thèse*, Paris, 1954.

(3) L. Enderlin, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 691.

(4) G. M. Badger, R. S. Pearce, H. J. Rodda et I. S. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3151.

(5) C. Dufraisse, A. Étienne et J. Perronnet, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 142; J. Perronnet, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1474.

(6) C. Dufraisse et M. Badoche, *Comptes rendus*, **193**, 1931, p. 242.

(7) C. Dufraisse, A. Étienne et J. Valls, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2097.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un dérivé coloré du triphénéthynylcarbinol* (III). Note de M. **Michel Siematycki**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Il est établi que le produit bleu provenant de l'hydratation sulfurique du triphénéthynylcarbinol est le sulfate acide d'une base oxygénée appartenant au groupe des monométhinylpyrylocyanines, dont les deux noyaux sont substitués en 2.6.2'.6' par quatre radicaux phényle, et le groupe méthinyle par le radical diphényl-1.3 propène 1-yl-1 one-3.

Nous avons tenu tout d'abord à vérifier l'existence de la fonction sel de pyrylium dans le dérivé coloré résultant de l'hydratation sulfurique du triphényléthynylcarbinol ([1]), ([2]), ([3]). Nous avons donc traité le sulfate acide bleu par le carbonate d'ammonium en suspension dans l'alcool bouillant. Il en résulte un produit rouge orangé, obtenu avec un rendement de 80 % qui, recristallisé dans un mélange d'alcool et d'acétate d'éthyle, fond, au tube capillaire, à 220°. Sa formule brute est $C_{50}H_{35}O_2N$. Ses solutions acétoniques présentent un maximum d'absorption à 369 mμ, et ses solutions acétiques en présentent deux, l'un vers 410 mμ, l'autre à 500 mμ. Le spectre infrarouge montre, entre autres, deux bandes, l'une à 1599 cm^{-1}, l'autre à 1653 cm^{-1}. La dinitro-2.4 phénylhydrazine transforme le produit orangé en une 2.4-dinitrophénylhydrazone fondant au tube capillaire à 232°, montrant que la fonction cétone caractérisée dans le produit de départ, n'a pas disparu.

Le produit orangé se colore en rouge foncé en présence d'acides, mais la séparation de ses sels, très hydrolysés, est laborieuse. Nous avons cependant isolé un picrate renfermant une seule molécule d'acide picrique.

D'autre part, le produit orangé a été soumis à l'oxydation permanganique en solution dans l'acétone, à côté d'acide benzoïque et de gaz carbonique, nous avons pu mettre en évidence, parmi les produits d'oxydation, l'acide diphényl-2.6 pyridine 4-carboxylique.

L'effet bathochrome de la salification du produit orangé nous a incité à envisager la salification d'un second noyau oxygéné dont nous soupçonnions l'existence dans une précédente Note. Pour le mettre en évidence, nous avons utilisé la technique de J. A. Leben ([4]), J. Fried et R. C. Elderfeld ([5]) pour remplacer l'oxygène pyronique par le groupe NH. L'ébullition du produit orangé avec l'acétate d'ammonium en milieu acétique amène une décoloration. On récupère des aiguilles d'aspect fibreux, incolores, fondant à 196°. Il est d'ailleurs possible de passer directement par cette technique du sulfate acide bleu à ces aiguilles.

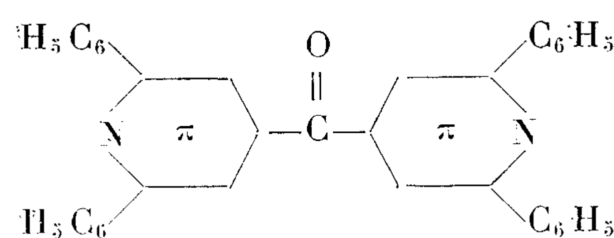
Elles ont pour formule brute $C_{50}H_{36}ON_2$. Le spectre ultraviolet de leur solution alcoolique présente un maximum d'absorption vers 250 mμ. Le spectre infrarouge du solide provenant de l'évaporation de leur solution dans le tétrahydrofuranne est caractérisé par les bandes 2879, 1683, 1599, 1453 cm^{-1}.

La recherche des hydrogènes mobiles s'est montrée négative; par contre, le produit incolore fournit encore une 2.4-dinitrophénylhydrazone fondant à 216°.

Son oxydation permanganique en solution acétonique fournit, à côté d'acide benzoïque et de gaz carbonique, un produit neutre incolore fondant à 201°, dont l'analyse conduit à la formule brute $C_{35}H_{24}ON_2$, et auquel correspondent une 2.4-dinitrophénylhydrazone fondant à 302-303° et une oxime fondant à 236°.

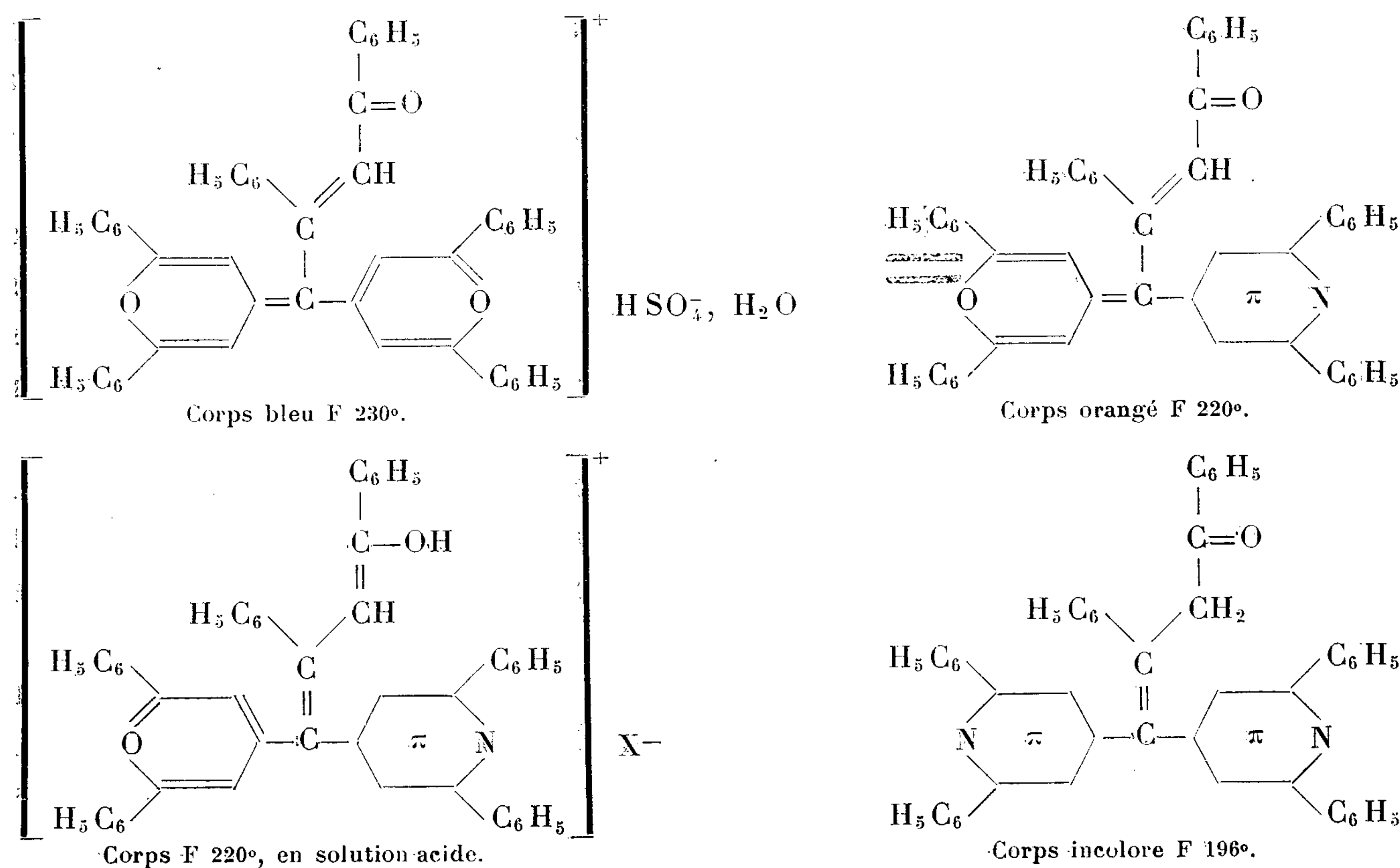
Son spectre infrarouge présente, entre autres, une bande à 1 666 cm^{-1}.

Comme cette cétone renferme deux azotes dont l'un appartient certainement à un noyau 2.6-diphénylpyridinique, nous avons pensé que l'autre azote appartenait à un cycle identique au précédent. Cette hypothèse a pu être vérifiée en réalisant (6) la synthèse totale de la cétone



et en l'identifiant, par fusion mélangée, à notre produit.

Il restait donc à préciser la constitution d'une chaîne de 15 atomes renfermant vraisemblablement deux groupes phényle et un carbonyle. Nous nous sommes adressé à l'ozonolyse du produit fondant à 196°. A côté de la dipyridylcétone (F 201°) déjà rencontrée, nous avons pu caractériser parmi les produits de cette ozonolyse, le dibenzoylméthane, identifié par le pyrazole qu'il engendre avec la dinitrophénylhydrazine et que nous avons pu comparer à un échantillon authentique.



Corps bleu F 230°. Corps orangé F 220°.

Corps F 220°, en solution acide. Corps incolore F 196°.

Il résulte de cette étude que nous pouvons attribuer, en remontant dans les chaînes des transformations, les formules ci-dessus aux produits qui font l'objet de cette Note :

Le mécanisme probable de la formation du corps bleu sera exposé dans une publication ultérieure.

(1) C. Prévost, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 1082.
(2) M. Siemiatycki, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 359.
(3) M. Siemiatycki, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3088.
(4) *Ber.*, 29, 1896, p. 1673.
(5) *J. Org. Chem.*, 6, 1941, p. 566.
(6) M. Siemiatycki, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 63.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude aux rayons X des transformations du stéarate et du laurate de plomb en fonction de la température.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Trillat**, Mmes **Suzanne Barbezat** et **Annick Jacquot**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'emploi du spectrographe à cylindre tangent rotatif permet l'étude de la cinétique de la formation des savons. Dans le cas de l'acide stéarique ou laurique agissant sur du plomb, on observe plusieurs formes cristallines du savon suivant la température; ces formes sont essentiellement caractérisées par une inclinaison différente des molécules de savon.

L'un de nous a étudié autrefois, par la méthode du cristal tournant, la structure des savons obtenus par attaque d'un métal par divers acides gras (1). Plus récemment, G. S. Hattiangdi, M. J. Vold et R. D. Vold (2) ont étudié les transformations des stéarates de nombreux métaux en employant l'analyse thermique différentielle; plusieurs points de transition ont été mis ainsi en évidence.

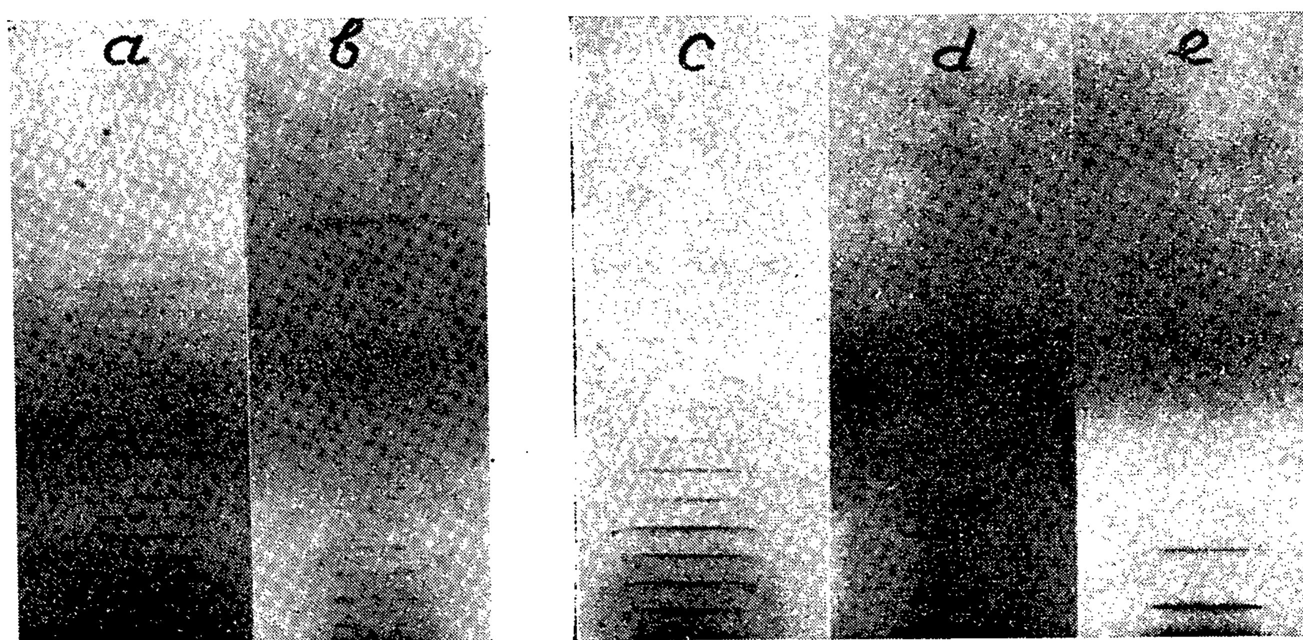
Nous avons cherché à déterminer les conditions de formation et les modifications de structure des stéarates et laurates de plomb, en utilisant le spectrographe à rayons X décrit précédemment par l'un de nous (3).

Ces savons sont préparés en faisant affleurer la partie inférieure du cylindre de plomb dans un bain d'acide stéarique ou laurique fondus. La réaction est contrôlée par des diagrammes de rayons X; elle est beaucoup plus rapide si la surface du plomb est préalablement recouverte d'une couche d'oxydes ou d'hydrocarbonates. L'attaque commence dès la fusion de l'acide gras (69° C pour l'acide stéarique et 44° C pour l'acide laurique); elle se traduit par l'apparition de raies fines parallèles à la surface du cylindre, et qui correspondent à des réflexions d'ordres multiples sur des feuillets concentriques dont l'épaisseur est en relation avec la longueur des molécules de savon.

Lorsque le cylindre est enduit d'une couche de savon de quelques dixièmes

de millimètre, on le sépare du bain d'acide gras et l'on continue à le chauffer progressivement pour étudier l'influence de la température sur la structure du savon.

1° *Cas du stéarate de plomb.* — On observe d'abord la forme habituelle S_1 ($d = 50{,}5$ Å) stable jusque vers 110°C (cliché *a*); puis apparaît une forme amorphe qui subsiste jusqu'à environ 130°C et donne ensuite naissance à une deuxième forme cristalline S_2 (39 Å) stable seulement dans un intervalle étroit de température (cliché *b*). En chauffant davantage, une autre forme amorphe apparaît, qui persiste jusqu'à 200°C. En refroidissant brusquement la forme S_2, celle-ci disparaît et l'on obtient un mélange d'une nouvelle forme S_3 et de la forme primitive S_1 ; la forme S_3 n'étant elle-même pas stable au cours du temps, on retrouve, après quelques jours (à 20°C), uniquement la forme primitive S_1.



L'apparition de la forme cristalline S_2 vers 130°C correspond bien au point de transition observé par Hattiangdi et Vold à 133°C. Les diverses structures, caractérisées par des équidistances différentes, dérivent les unes des autres par des inclinaisons différentes des molécules du savon par rapport à la surface du cylindre. Il est probable que ces modifications sont en relation avec les variations de coefficients de frottement en fonction de la température déjà signalées à propos des couches d'acides gras sur métaux.

2° *Cas du laurate de plomb.* — On observe jusqu'à six formes différentes du savon; le schéma suivant résume l'effet de l'élévation de la température :

Température (°C)...	20.	70.	80.	90.	120.
Forme............	S_1	S'_1	D'abord amorphe $+S_3$	S_2 seul	D'abord amorphe, puis S_4
Distance réticulaire (Å)............	35	34	S_2 (28), S_3 (25)	28	16

Les formes S'_1, S_3 et S_4 n'existent pas à froid.

Par refroidissement, S'_1 donne S_1, S_3 donne S_1, S_4 donne S_2. La forme S_2

n'est pas stable au cours du temps et se transforme lentement en la forme initiale S_1.

Les figures (*c*), (*d*) et (*e*) représentent quelques-uns des diagrammes obtenus, dont l'étude détaillée sera donnée dans un autre Recueil.

On peut constater que, d'une façon générale, toutes les formes donnant naissance à une structure stratifiée ou smectique (S_1, S'_1, S_2, S_3, S_4) sont caractérisées par des équidistances de plus en plus petites à mesure que la température croît; ceci correspond vraisemblablement à une inclinaison de plus en plus accentuée des longues molécules du savon par rapport au support métallique. Il en est de même pour les deux formes stratifiées du stéarate de plomb S_1 et S_2.

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) J.-J. Trillat, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1838; *Ann. Phys.*, Juillet-Août 1926 (101 pages).

(2) *Ind. and Eng. Chemistry*, 41, n° 10, 1949 p. 2 340.

(3) J.-J. Trillat, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3089.

GÉOLOGIE. — *Présence de Dévonien dans le massif de l'Ouarsenis (département d'Alger)*. Note de M. **Maurice Mattauer**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La partie du Tell méridional correspondant au massif de l'Ouarsenis est constituée de terrains secondaires et tertiaires de tectonique très complexe. On sait en effet qu'il s'agit d'un pays de nappes de glissement où des assises d'âge très varié (Jurassique à Miocène) sont chaotiquement entremêlées et sillonnées par de nombreux contacts anormaux. Les gypses, cargneules et dolomies du Trias jalonnent la plupart des surfaces de glissement, la puissance de ces affleurements triasiques variant de quelques centimètres à quelques dizaines de mètres. De nombreux blocs exotiques, de dimension analogue, sont presque toujours associés à ce Trias.

Il s'agit, à côté de lambeaux empruntés à la couverture post-triasique (Jurassique et Crétacé inférieur) de nombreuses roches éruptives et cristallophylliennes provenant du socle primaire : granite, diorite, gneiss, amphibolite, micaschiste, etc.

Des levers détaillés entrepris sur la feuille au 1/50 000e de Djebel Meddad (n° 133) ont permis de découvrir, en outre, en $x = 418,85$ et $y = 287,35$ parmi de tels copeaux, un bloc de Dévonien fossilifère.

Ce chicot de Paléozoïque est de dimensions très réduites, son cubage atteignant à peine plus d'un millier de mètres cubes; quelques mètres cubes seulement de cargneules triasiques lui sont associés; elles jalonnent avec lui un contact anormal amenant une unité constituée de Sénonien, d'Éocène inférieur, moyen et supérieur, sur de l'Albo-Cénomanien, lui-même super-

posé à une masse formée de Miocène, d'Éocène et de Crétacé tectoniquement entremêlés.

L'épaisseur du Dévonien ne dépasse guère 15 m; le faciès est essentiellement schisteux; mais dans les schistes à patine gris-verdâtre, s'intercalent quelques bancs calcaires très recristallisés, riches en débris organiques.

De nombreux fossiles apparaissent à la surface de ces bancs calcaires, ou même dans les niveaux schisteux; ils sont le plus souvent mal conservés. Mlle D. Le Maître a cependant pu reconnaître : des Bryozoaires, dont des Fenestellidés; de nombreux *Spirorbis*; *Tentaculites* e. g. *schlotheimi* Koken; *Spirifer trigeri* de Vern.; *Spirifer* e. g. *primævus* Steininger; de petits *Spirifer* rapportés avec doute à *S.* e. g. *primævus*; *Spirifer* e. g. *hystericus* Schlotheim; *Stropheodonta* e. g. *sedgwicki* A. et V.; cf. *Orthotetina* (*Schellwienella*) *hipponyx major* Fuchs; d'autres débris d'Orthotétinés [1].

Elle a ainsi pu conclure : « étant donné la présence de *Spirifer trigeri* et de *Stropheodonta sedgwicki*, il s'agit d'une faune appartenant au Dévonien inférieur ».

Cette découverte est intéressante à plus d'un titre. En effet :

1° Le Dévonien n'avait jamais été mis en évidence dans les chaînes secondaires et tertiaires du Tell algérien. Le Primaire des régions littorales lui-même n'avait jamais fourni de Dévonien bien caractérisé.

En Grande Kabylie, H. et G. Termier [2] attribuèrent en effet les niveaux à *Syringaxon* et *Novakia* du Djebel Ammel au Dévonien; mais pour M. Durand Delga [3] ces assises pourraient encore appartenir au Gothlandien.

A Ihamziène des calcaires à Tentaculites et à débris de Trilobites ont été rattachés au Dévonien [2], mais sans argument définitif.

Enfin le Dévonien supérieur n'a pu être déterminé dans le massif du Chenoua [4] que d'après la présence de Tentaculites.

Toute incertitude est désormais levée et il est possible d'affirmer que le Dévonien existe dans le substratum du Tell algérien.

Remarquons que le Dévonien découvert n'est pas métamorphique, ce qui s'accorde avec l'âge anté-gothlandien du métamorphisme général récemment établi par M. Durand Delga [3].

2° On n'avait jamais signalé de Paléozoïque fossilifère parmi les blocs exotiques emballés dans le Trias tellien. Ce premier lambeau n'est selon toute vraisemblance pas une exception et des recherches minutieuses permetront sans nul doute d'en découvrir d'autres.

On arrivera peut-être ainsi à connaître la nature exacte du socle qui dut participer à un intense écaillage avant d'être entraîné avec le Trias dans les nappes de glissement.

(1) M. G. Waterlot a fait un premier examen de mes échantillons et Mlle D. Le Maître s'est chargée de toutes les déterminations.

(2) *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 1re série, n° 11, 1950.

(3) *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 24, 1955.

(4) A. LAMBERT et J. FLANDRIN, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 369.

GÉOLOGIE. — *Sur l'âge de la transgression gothlandienne au Sud de l'Anti-Atlas (Maroc)*. Note de MM. **Paul Jacquemont** et **Henri Hollard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la partie Sud-Ouest du domaine de l'Anti-Atlas, la transgression gothlandienne a débuté dès le Llandovery inférieur. Le faciès à graptolites fait suite à des couches à galets de granite qui révèlent l'existence à la fin de l'Ordovicien d'un massif précambrien découvert, situé probablement au Sud ou au Sud-Est.

Au Sud de l'Anti-Atlas, l'Ordovicien se termine par les quartzites du *Djebel Bani* dont les couches supérieures appartiennent au Caradocien [(1), p. 112 et 113].

L'Ashgill n'est pas connu dans tout le Sud marocain et correspond sans doute à une émersion générale, due à la phase taconique [*Ibid.*, p. 114 et 115]. Le Llandovery inférieur (zones 16 et 17) restait également inconnu, comme il l'est, d'ailleurs, sur le bord Nord du massif précambrien d'Yetti-Karet-Eglab et dans les chaînes d'Ougarta (2).

Un élément nouveau concernant l'âge de la transgression gothlandienne est donné par une coupe prise au point d'eau d'Aïn Delíouine, situé sur le flanc Sud du Djebel Bani à l'extrême Ouest des plaines du Dra. Les 40 premiers mètres de cette coupe fournissent le contact du Gothlandien et de l'Ordovicien.

1° Les 25 premiers mètres sont formés d'argiles gréseuses caractérisées par l'abondance de gros grains de quartz détritique. Au premier tiers de l'épaisseur de ces argiles s'insèrent de volumineuses lentilles d'un conglomérat, dont les galets bien roulés sont dispersés au sein d'un abondant ciment gréseux. Il faut noter, entre autres, *des galets de granite*, d'ailleurs peu nombreux, d'un diamètre variant de la taille du poing à 15 cm. Trois ou quatre bancs de grès verdâtres, également à gros quartz, terminent cette assise de base.

2° En quelques mètres la sédimentation change profondément : les grains de quartz disparaissent et l'on passe à des argiles schisteuses roses ou vertes, à cassures gris-beige, contenant des nodules pyriteux.

De nombreux graptolites couvrent les plaques de ces argiles. Les espèces les mieux représentées sont : *Climacograptus scalaris* var. *miserabilis* (z. 14 à 17), *Climacograptus scalaris* (z. 19 à 22), *Climacograptus medius* (z. 16 à 19), *Mesograptus modestus* (z. 16 à 18), autres *Mesograptus* et

Glyptograptus à déterminer (Dét. M. L. Petitot et H. H.). Au-dessus de ces argiles, la série est masquée sur une épaisseur de plus de 100 m.

La faune ci-dessus appartient donc au Llandovery inférieur (zones 16 et 17 d'Angleterre) et, si l'on compare ces faunes avec celles connues jusqu'ici dans le Sud marocain ([1]) et le Sahara Nord occidental, on constate :

1° L'absence des *Monograptus* qui, par contre, sont fréquents au Llandovery supérieur et au Tarannon;

2° La persistance de genres ordoviciens dont aucune espèce n'est signalée ailleurs qu'à Aïn Deliouine.

Ces deux caractères confirment l'attribution de ce gisement à l'extrême base du Gothlandien.

Les autres gisements connus au Sud du Djebel Bani et qu'énumère G. Choubert ([1]) appartiennent tous à des zones élevées du Llandovery et au Tarannon. Ces gisements se situent cependant à quelque distance du toit de l'Ordovicien et le contact avec ce dernier est toujours masqué par les éboulis. Deux coupes au tachéomètre nous ont fourni des gisements du Tarannon dont la position par rapport à l'Ordovicien est bien précisée : le premier (oued Aguemmamou au Sud-Ouest d'Akka) est à 95 m du toit de l'Ordovicien et l'on y trouve (Dét. M. L. Petitot et H. H.) : *Monograptus priodon* (z. 22 à 29), *M. marri* (z. 22 à 25), *M.* cf. *flagellaris* (z. 22-23), *M.* cf. *gemmatus* (z. 19 à 21), *M. griestoniensis* (z. 24), *M.* cf. *vesiculosus* (z. 22 à 25), *M.* cf. *sartorius* (z. 25). Le deuxième (Djebel Hamsaïlikh), plus loin à l'Est, au Sud de Foum Zguid, a fourni à 40 m du toit de l'Ordovicien : *Monograptus nuntius* (z. 19 à 22), *M.* cf. *vesiculosus* (z. 22 à 25), *M. marri* (z. 22 à 25), *M. priodon* (z. 22 à 29), *M.* cf. *clintonensis* (z. 22 à 25), *M.* cf. *pandus* (z. 22-24), *M.* cf. *discus* (z. 23 à 25), *M. sartorius* (z. 25), *M. griestoniensis* (z. 24).

Ce dernier gisement, situé très bas, semble impliquer l'absence du Llandovery inférieur et peut-être même de tout le Llandovery. Le gisement d'Oum el Aleg ([1]), appartenant aussi au Tarannon, est également situé très près du Bani (G. Choubert, renseignement oral).

Il semble ainsi que la transgression a été plus précoce à Aïn Deliouine et, qu'au Llandovery inférieur la mer n'avait pas encore atteint le méridien de Foum Zguid. On sait, d'autre part, que la transgression gothlandienne n'a atteint à cette époque, ni l'intérieur de l'Anti-Atlas où le faciès à Graptolites débute au Tarannon (J. Destombes, renseignement oral) ni les chaînes d'Ougarta, où il débute au Llandovery supérieur ([2]), ni le massif d'Yetti-Karett-Eglab qui est resté émergé partiellement pendant tout le Gothlandien.

La transgression gothlandienne a donc dû venir de l'Ouest.

En outre, le terme 1 de la coupe d'Aïn Deliouine nous donne quelques indications sur le continent émergé à la fin de l'Ordovicien.

Les galets de granite, si peu nombreux qu'ils soient, indiquent la présence sur ce continent d'un massif granitique dégagé de sa couverture sédimentaire. Il ne peut s'agir que d'un massif précambrien et la formation conglomératique est trop réduite pour qu'on puisse penser à une importante érosion antégothlandienne, ce qui exclut de rechercher l'origine de ces galets dans les massifs précambriens du Nord, en particulier dans celui d'El Ayoun du Dra. Les enveloppes cambriennes et ordoviciennes de ces « boutonnières » sont en effet fort épaisses (au moins 2 000 m) et ne manifestent aucune tendance littorale en s'approchant du cœur des massifs. On est ainsi conduit à rechercher l'origine des granites au Sud. Il est cependant peu probable que de tels galets aient pu franchir la distance de 200 km qui les séparent du massif actuel des Yetti-Karett-Eglab. D'ailleurs la faible extension latérale de ces formations à galets plaide pour une origine plus proche. Comme par ailleurs, la couverture gréseuse cambro-ordovicienne des massifs du Sud est très peu épaisse, on peut supposer qu'à la faveur des mouvements tectoniques, qui ont provoqué l'émersion générale, une faible érosion ait suffi à mettre à nu un massif granitique du socle précambrien, non loin au Sud ou au Sud-Est d'Aïn Deliouine. Une telle proximité du continent africain se trouverait confirmée aussi par les puissantes venues détritiques notées par G. Choubert au Géorgien, à l'Acadien et à l'Ordovicien [(1) (schémas paléogéographiques 3, 4 et 5)].

En conclusion, nous dirons que le continent sur lequel s'avança la mer gothlandienne, a commencé à s'immerger par l'Ouest dès le Llandovery inférieur et qu'il devait exister, en avant de la dorsale précambrienne des Yetti-Karett-Eglab, une zone plus ou moins rigide d'où la couverture cambro-ordovicienne, restée mince, a pu être localement enlevée par l'érosion consécutive aux mouvements taconiques.

(1) G. Choubert, *Notes et Mémoires du Service géologique du Maroc*, n° 100, fasc. 1, 2e partie, 1952.

(2) A. Poueyto, 19e *Congrès géologique international*, *Monographies régionales*, 1re série, n° 15, p. 37-47, Alger, 1952.

GÉOLOGIE. — *Les principaux batholites granitiques du Bocage normand sont antérieurs à la transgression cambrienne*. Note de MM. **Louis Chauris, Louis Dangeard, Maurice J. Graindor** et **Albert F. de Lapparent**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'accord ne semble pas régner entre les auteurs au sujet de l'âge des massifs granitiques qui affleurent largement dans l'Est du Massif armoricain, entre Laval et le Cotentin. Sont-ils hercyniens ? Sont-ils précam-

briens ? La recherche d'une synthèse cohérente nous ayant conduits à revoir la question, nous sommes parvenus aux conclusions suivantes.

1. Dans certains cas, des contacts visibles permettent vraiment de constater l'antériorité du granite par rapport au Cambrien et au Silurien.

a. Le granite d'Athis est surmonté, à la Roche d'Oëtre, par le conglomérat cambrien, non métamorphique, à nombreux galets de roches briovériennes métamorphisées [1]. L'observation d'un nouveau contact nous a permis de recueillir récemment, dans le conglomérat, deux galets d'une aplite identique à celle du massif granitique.

b. Le granite de Vire, si semblable au précédent, est surmonté par les grès arkosiques de la base du Cambrien, exempts de tout métamorphisme de contact, comme l'un de nous vient de le montrer [2].

c. La longue bande du granite d'Avranches a été parfaitement étudiée autrefois, de ce point de vue, par A. de Lapparent [3]. Son argumentation rigoureuse, à laquelle il n'y a rien à changer, conclut à une mise en place antérieure au grès armoricain.

2. Pour d'autres cas, où les glissements sur les pentes, dus à la solifluxion, ne permettent pas de saisir avec précision les contacts, la lecture des cartes géologiques détaillées montre une discordance cartographique du Paléozoïque sur le granite et sur son auréole de métamorphisme dans les schistes briovériens. Les contours de la feuille d'Alençon au 1/80 000e sont, en particulier, très parlants.

a. Entre Champéon et la Chapelle-au-Riboul, le granite du Horps apparaît dans une boutonnière d'érosion, sous le poudingue et le grès arkosique cambrien; celui-ci est exempt de tout métamorphisme, comme nous l'avons vérifié au microscope.

b. Le grès armoricain à Tigillites de Bagnoles-de-l'Orne repose sur un granite, altéré en une arène rubéfiée de plus de 10 m d'épaisseur. Plusieurs carrières font voir l'extension du granite arénisé au-dessous du grès, particulièrement dans l'exploitation ouverte à l'Ouest-Nord-Ouest de Bagnoles, près de la cote 242. L'extension et l'épaisseur de cette altération du granite ne permettent guère de l'attribuer à des circulations d'eaux souterraines. Au contraire, son antériorité par rapport au Silurien rendrait compte de l'abondance des feldspaths détritiques dans le grès armoricain.

c. Au Sud de la Ferrière-aux-Étangs, le grès armoricain silurien, et à l'Est de Carrouges, le grès feldspathique cambrien, sont cartographiquement discordants sur le granite de La Ferté-Macé, arénisé et rubéfié, et sur sa large auréole métamorphique dans le Briovérien. Aucun métamorphisme n'est décelable dans le Cambrien ou le Silurien au voisinage du granite. On pourrait objecter que le grès armoricain forme souvent « écran » et n'enregistre guère un métamorphisme de contact. Mais l'arkose cambrienne et les schistes à Calymènes, roches très sensibles au métamor-

phisme, ne présentent pas ici de modification. Les classiques travaux de Ch. Barrois ont montré qu'il en va tout autrement en Bretagne, dans le cas où ces terrains sont proches des granites hercyniens.

3. Des arguments analogues permettront sans doute d'étendre ces conclusions à d'autres massifs. Nous songeons en particulier au granite d'Izé et au granite de Mayenne; mais l'étude de ces régions paraît très complexe.

Les innombrables îlots granitiques de Chausey représentent l'affleurement d'un batholite de forme elliptique, semblable pétrographiquement aux granites d'Athis et de Vire. Il doit donc être rattaché à la même venue.

Déjà, d'ailleurs, l'étude des minéraux lourds des arènes faisait dire à L. Berthois, que les batholites du Bocage normand appartiennent sans doute « à un même culot granitique profond ».

4. L'attribution par certains auteurs d'un âge carbonifère à ces granites, que nous venons de dire antérieurs à la transgression cambrienne, reposait essentiellement, d'une part, sur l'observation de muscovite dans le grès armoricain du Neufbourg au contact du granite d'Avranches (4) et, d'autre part, sur la découverte, dans plusieurs préparations, de tourmaline à angles vifs et de mica blanc en sphérolites dans le Cambrien au contact du granite du Horps et d'Izé (5).

Or, la formation de muscovite et de tourmaline n'est point, par elle-même, caractéristique d'un métamorphisme de contact granitique; elle pourrait résulter de venues pneumatolytiques. Rappelons qu'on a signalé (6) la présence de ces minéraux dans le Trias silicifié de La Pernelle (Manche), en l'attribuant à des venues hydrothermales.

5. Il existe pourtant, dans ces régions, des granites incontestablement paléozoïques, pétrographiquement très différents des granites du type de Vire : tels sont le granite de Flamanville et la granulite d'Alençon. On peut y rattacher avec vraisemblance divers pointements granulitiques : Mont Saint-Michel, Mont de Cerisi, bandes granulitiques d'Athis qui recoupent nettement le granite ancien.

Conclusion. — De puissants batholites granitiques se sont donc mis en place à la fin des temps briovériens, soulignant l'importance de la phase cadomienne. Intrusifs au milieu des schistes briovériens fortement redressés, ils donnent tout son sens à la notion de « cordillère » justement attribuée à la région du Bocage normand, dans une récente synthèse du Massif armoricain (7).

(1) M. J. Graindor, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 504.

(2) L. Chauris, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3092.

(3) *Bull. Soc. géol. Fr.*, (3), 5, 1877, p. 569; *id.*, 6, p. 143.

(4) G. Mathieu, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 1006.

([5]) L. Vandernotte, *Thèse*, Paris, 1913; L. Berthois, *Thèse*, Rennes, 1935.
([6]) L. Dangeard, L. Berthois et C. Pareyn, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 440.
([7]) P. Pruvost, *Ann. Hébert et Haug*, 7, 1949, p. 345.

PÉTROGRAPHIE. — *Révision de la famille des Niligongites.*

Note de M. **Marcel E. Denaeyer**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Révision faite d'après des documents inédits de A. Lacroix et de nouvelles observations de l'auteur sur les laves du Kivu. Quelques modifications à la classification des Niligongites sont proposées.

En 1933, A. Lacroix introduisait dans sa *Classification des Roches éruptives*, entre la famille des Missourites et celle des Ijolites, la famille des Niligongites. Celle-ci comprend les roches feldspathoïdiques sans feldspath caractérisées par la présence de leucite et de néphéline en proportions sensiblement égales et par des valeurs du rapport moléculaire $K_2O : Na_2O$ comprises entre 1,268 et 0,600. Ces valeurs correspondent à la quasi-égalité en poids de ces oxydes ou à un léger excès de la potasse sur la soude [paramètre $s = 3$ à 3 (4)].

Afin de pouvoir inclure dans cette famille des roches qui en sont chimiquement très voisines et minéralogiquement très semblables, je suis porté à y admettre celles qui présentent un léger excès de soude, sans que celui-ci dépasse de 20 % le rapport pondéral, théoriquement égal à l'unité, des alcalis. J'ai déjà proposé la même modification dans un autre cas, celui des *kivites* ([1]). Le paramètre s peut alors atteindre '4.

Le barylite essentiel des roches niligongitiques est l'augite, souvent titanifère ou ægyrinique. L'olivine y est très effacée. Par contre, la mélilite y est souvent abondante, ce qui se traduit par une valeur élevée du paramètre k (3 à 5) (*mélilitites leucitiques sodopotassiques*). Parmi les minéraux accessoires, les minerais et l'apatite dominent et la pérowskite n'est pas rare.

Le type canonique des Niligongites est la forme grenue. Celle-ci n'existe qu'en blocs isolés rejetés sur les bords du cratère du Nyiragongo (ex-Niligongo), volcan actif de la chaîne des Virunga, au Kivu (Congo belge). A. Lacroix l'avait signalée en 1923, dans sa *Minéralogie de Madagascar* (t. III, p. 267) sous le nom d'*ijolite leucitique*, d'après les anciennes descriptions de Rosenbuch (1908) et de Finckh (1912) et une analyse de Kluss. En fait, il n'a créé la famille des Niligongites qu'après l'étude, restée inédite, de matériaux de la mission F. Delhaye (1922-1923), conservés au Laboratoire de Minéralogie du Muséum et analysés par F. Raoult. Grâce à M. J. Orcel et Mme E. Jérémine qui me les ont communiqués

et à la suite de mes missions au Kivu (1952 et 1954), j'ai pu effectuer une révision de la famille en question.

Dans une Note manuscrite, Lacroix distingue, outre la forme grenue, une forme « doléritique », caractérisée par l'allongement des cristaux de pyroxène qui sont englobés par les feldspathoïdes. Je l'ai trouvée à plusieurs reprises dans les coulées du Nyiragongo. Il faut y ajouter une forme microgrenue, porphyrique ou aphyrique, assez fréquente, elle aussi. Quant à la forme microlitique, Lacroix la désigne, dans sa *Classification*, sous le nom de *leucitite néphélinique*. Ce nom, pouvant prêter à confusion avec celui des leucitites véritables contenant encore de la néphéline en quantité appréciable, mais ne répondant pas aux caractères chimicominéralogiques définis plus haut, je propose de reprendre le nom composé de « *leucit-néphélinite* » déjà utilisé par Rosenbuch.

En vertu de la remarque relative au rapport des alcalis, faite précédemment, on peut aussi comprendre sous ce nom les *albanites néphéliniques* de Lacroix. Difficiles à distinguer en lames minces des leucit-néphélinites, elles ne diffèrent de celles-ci que par un léger excès de soude [$s = (3)4$-$'4$] et par l'existence d'anorthite virtuelle ($r = 2$). Mais celle-ci apparaît aussi dans les formes grenues et doléritiques.

La forme microlitique comporte encore des faciès mélanocrates, voire limburgitiques, connus dans les laves du Nyiragongo, au Mont Elgon, à Madagascar et au Maroc : ce sont les *ankaratrites sodopotassiques*, pauvres en alcalis, mais toujours caractérisées par la quasi-égalité en poids de ceux-ci. Elles sont tantôt à leucite, tantôt à néphéline exprimées, sauf dans les faciès limburgitiques.

Enfin, Lacroix rattache à la famille des Niligongites des roches grenues qui sont leurs équivalents hétéromorphes. Ce sont : l'*arkite* (pseudomorphoses de leucite en orthose et néphéline, néphéline automorphe, augite ægyrinique et mélanite abondante), la *turjaïte* (mélilite abondante, néphéline et biotite) et l'*algarvite* (biotite abondante, diopside ægyrinique et néphéline), connues par les travaux de H. S. Washington, W. Ramsay et A. Lacroix.

Le terme de « Niligongite » a été récemment détourné de son sens primitif par Th. S. Sahama [2] qui a suggéré de lui donner une signification purement chimique couvrant toutes les formes, cristallines et semi-cristallines, en raison des passages des unes aux autres. Cette proposition paraît contraire aux principes généralement admis de la nomenclature pétrographique, basée sur la composition minéralogique et la structure. Au cours d'un récent échange de vues, M. Sahama a bien voulu se ranger à cette manière de voir.

Je groupe ci-après les analyses et les paramètres magmatiques des

membres de la famille des Niligongites qui se rapportent aux types de la collection du Muséum, réunis par Lacroix. Les analyses A et F sont inédites.

	A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	I.
SiO_2	41,92	42,60	40,74	39,70	35,82	40,38	44,40	31,41	43,84
Al_2O_3	18,43	16,35	21,55	15,06	14,14	4,84	19,95	10,33	12,03
Fe_2O_3	4,83	4,30	4,92	5,19	4,19	8,93	5,15	7,91	5,33
FeO	5,67	7,30	4,37	7,97	7,09	6,71	2,77	6,10	6,30
MnO	0,21	0,28	0,37	0,11	0,53	0,36	0,08	0,27	0,00
MgO	2,81	2,90	2,63	4,28	4,82	10,89	1,75	6,93	8,59
CaO	10,28	12,70	9,16	13,62	16,34	17,99	8,49	18,90	8,88
Na_2O	5,58	4,32	6,05	5,78	5,62	1,69	6,50	4,38	6,37
K_2O	5,66	4,86	5,82	4,82	4,99	1,54	8,14	3,85	3,76
TiO_2	2,64	2,70	2,18	3,02	2,59	3,30	1,53	3,88	4,12
P_2O_5	0,56	1,42	0,39	0,84	1,31	0,75	0,37	4,14	0,38
H_2O^+	1,27	0,00	1,14	–	0,17	2,68	1,17	0,98	0,32
H_2O^-	0,27	0,00	0,38	–	0,48	–	0,24	0,13	0,29
CO_2	–	0,56	0,25	–	1,77	–	–	0,44	0,17
Cl_2	–	–	–	tr.	0,06	–	–	–	–
SO_3	–	–	–	–	0,00	–	–	–	–
Na_2S	–	–	–	–	–	–	–	0,15	–
	100,13	100,29	99,95	100,34	99,92	100,06	100,54	99,80	100,38

A. (II) III.8(9).'2.3(4) [2'.(2)1.3.3] : *Nililongite*, bloc projeté, cône du Nyiragongo. (Muséum N^{92}). An. de F. Raoult.

B. III.'8.2.3' [2.1.3.3'] : *Niligongite doléritique*, id. (Muséum N^{93}). An. de J. Heirwegh (Lab. Minéralogie, Univ. Bruxelles).

C. II.8.2.3(4) ['3.(2)3.'3.3] : *Microniligongite* porphyrique, id. (Muséum N_{166}). An. de F. Raoult.

D. III.9.1. (3)4 [2.3.3.3] : *Leucitnéphélinite* mélilitique aphyrique, Nyiragongo. (Muséum N_{165}). An. de F. Raoult.

E. III.9.1.3 (4) [2.'5.3.3] : *Mélilitite sodopotassique*, aphyrique, volcan Bushwaga (Virunga). (Muséum N_{194}). An. de F. Raoult.

F. IV'.'9.1'.(3) 4 [2.1'.3.2] : *Ankaratrite sodopotassique* mélilitique, Nord de Koïtobbos, Mont Elgon (Kenya). (Muséum N_{82}). An. de Sahlbom.

G. II.9.1.3.[2'.1 (2).(3) 4.3] : *Arkite*, Magnet Cove (Arkansas). (Muséum N^{19}). An. de H. S. Washington *in* H. S. Washington, *J. of Geol.*, 9, 1901, p. 616.

H. (III) IV.9.1.3 (4) [2'.4 (5).3.2'] : *Turjaïte*, presqu'île de Kola. (Muséum N^{114}). An. de Eskola *in* W. Ramsay, *Géol. Fören. i. Stockholm Forh.*, 48, 1921, p. 488.

I. III (IV).9.1.'4 ['2.2.2'.2] : *Algarvite*, Navete, Caldas de Monchique, prov. Algarve (Portugal). (Muséum N^{68}). An. de F. Raoult.

(1) M. E. Denaeyer et D. Ledent, *Acad. R. Sc. Col., Bull.*, 21, 1954, p. 1579-1587.
(2) *Ann. Acad. Sc. Fennicae*, série A, 3, n° 35, 1953, p. 16.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'incorporation de* $^{14}CO_2$ *dans les aminoacides des feuilles de* Bryophyllum Daigremontianum *Berger en photosynthèse*. Note de

Mlle **Marie-Louise Champigny**, présentée par M. Raoul Combes.

Les feuilles de *Bryophyllum Daigremontianum* Berger exposées 6 mn à la lumière en présence de $^{14}CO_2$ montrent une intégration de ^{14}C dans presque tous les aminoacides libres. La quantité fixée augmente avec l'intensité lumineuse. A l'obscurité, par suite de la β-carboxylation, sept acides aminés sur les treize présents sont marqués.

Les feuilles de *Bryophyllum Daigremontianum* Berger détachées de pieds cultivés sur milieu nitraté, sont exposées 6 mn à l'obscurité ou à la lumière (5 000 et 20 000 lux), dans des atmosphères à 0,1 % de CO_2 contenant 2/10e de millicurie de ^{14}C.

Le fractionnement sur résines des extraits permet de séparer les acides aminés, les sucres, puis les acides organiques plus les sucres phosphorylés (tableau I).

Tableau I.

Activités en coups par minute pour 1 g de substance sèche et pourcentages dans les différentes fractions.

	Fraction soluble				Fraction insoluble	
	totale.	ac. organ. + suc. phosph. (%).	sucres (%).	acides aminés (%).	totale.	protéines (%).
Obscurité	223 000	95,1	0,58	4,3	6 030	50
5 000 lux	867 000	57	19	24	57 000	7,6
20 000 lux	3 880 000	49	35,5	15,5	1 171 245	5,2

Les pourcentages d'activité sont très voisins de ceux trouvés par Norris et coll. (1) pour *Kalanchœ* sp.

La fixation de CO_2, non négligeable à l'obscurité en raison de la β-carboxylation, est plus importante à la lumière et croît avec l'intensité lumineuse. L'intégration de CO_2 dans les aminoacides libres comparés aux sucres et aux acides organiques, est presque deux fois plus importante à 5 000 lux qu'à 20 000 lux. A l'obscurité, la fixation de $^{14}CO_2$ dans la fraction insoluble ne représente que 2,6 % de la radioactivité totale, dont la moitié pour les protéines. Au cours de la photosynthèse, 6,2 % du $^{14}CO_2$ se trouvent dans la fraction insoluble à 5 000 lux et 23 % à 20 000 lux. A 20 000 lux la synthèse des sucres insolubles est relativement plus importante que celle des protéines qui ne renferment que 5,2 % de l'activité de la fraction insoluble.

Les variations des quantités des différents aminoacides libres séparés par chromatographie sur papier sont suivies par dosages (coloration après élution selon Moore et Stein et selon Steward). La vitesse de l'incorporation du $^{14}CO_2$ y est connue par mesure de la radioactivité (tableau II).

TABLEAU II.

Teneurs en aminoacides, en microgrammes par gramme de substance sèche et pourcentages de l'activité (A %).

	Obscurité.		5000 lux.		20 000 lux.	
	(μg).	(A %).	(μg).	(A %).	(μg).	(A %).
Acide aspartique......	89	19	175	0,6	359	16,1
Acide glutamique.....	745	21,5	220	11	1 355	12,9
Sérine	270	≃ 0	910	1,5	1 654	5
Glycocolle...........	–	0	1 025	1,2	59	0
Thréonine...........	135	0	–	0	4 220	1
Alanine	745	12,6	1 048	75	3 036 (Alanine + β-alanine)	59
β-alanine............	284	16,1	316	4		
γ-aminobutyrique.....	89	0	91	0	2 088	1
Valine	51	0	230	0	99	0,5
Leucine	234	4,1	900	3	264	3,5
Arginine.............	274	13	291	1,5	297	0,35
Méthionine	–	–	–	–	1 071	0,35
Tyrosine	–	–	–	–	–	0,35
Asparagine	47	0	–	0	345	0
Glutamine...........	308	0 (*)	385	0	3 045	0
Deux inconnus.......	–	13,3	–	1,1	0	0

(*) Dans une seconde expérience, la glutamine contenait 10 % de la radioactivité.

En 6 mn à l'obscurité, sept aminoacides sont marqués. La radioactivité est à peu près également répartie entre cinq d'entre eux. L'activité spécifique relative (activité retrouvée par C de chaque acide) est plus grande pour l'acide aspartique, la β-alanine et l'arginine. Les hautes activités de l'acide aspartique et de la β-alanine traduisent vraisemblablement l'intensité de la β-carboxylation [*cf.* S. L. Ranson (2)]. Pour l'arginine, les résultats s'accordent avec ceux de B. J. Rogers (3), Racusen et coll. (4).

Pour chaque aminoacide, la quantité absolue de $^{14}CO_2$ fixé augmente avec l'intensité lumineuse. L'assimilation des nitrates accompagne alors la synthèse accélérée des chaînons carbonés. A 5 000 lux, les activités spécifiques de l'alanine, de l'acide glutamique et de l'arginine sont plus élevées qu'à 20 000 lux. Pour cette forte intensité les chaînes carbonées synthétisées sont surtout engagées dans la voie glucidique. On remarque le marquage de la β-alanine, et à 20 000 lux de l'acide γ aminobutyrique. Le marquage de la valine et de la leucine exige la présence d'un fort pouvoir réducteur.

J'ai observé également au cours de durées plus longues (7 h) une aminogenèse d'autant plus intense que l'intensité lumineuse est plus forte. Elle intéresse alors tous les aminoacides, sauf l'acide glutamique et la glutamine.

(1) L. Norris, R. E. Norris et M. Calvin, *J. Exp. Botany*, 6, n° 16, 1955, p. 64-74.
(2) *The New Phytologist*, 53, 1954, p. 28-30.
(3) *Amer. Soc. Plant Physiol. Meeting*, Pullman Washington, juin 1954.
(4) D. Racusen et S. Aronoff, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 51, 1954, p. 68-78.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la vincamédine, alcaloïde cristallisé du* Vinca difformis *Pourr.* (*Apocynacées*). Note de MM. **Maurice-Marie Janot, Jean Le Men** et **Youssef Hammouda**, présentée par M. Marcel Delépine.

Après avoir rappelé la position systématique du *Vinca difformis* Pourr. dans le genre Vinca, les auteurs relatent l'extraction et la caractérisation d'un alcaloïde nouveau : la vincamédine, $C_{24}H_{28\ (ou\ 26)}O_4N_2$.

Vinca difformis Pourr. est une pervenche croissant au voisinage du littoral méditerranéen, notamment en France et en Espagne. Étudiée par de nombreux auteurs, cette plante a reçu les noms suivants : *V. acutiflora* Bertol., *V. intermedia* Tausch., *V. major* L. *var. glabra* F. Schultz, *V. media* Hoffmgg. et Link, *V. obtusiflora* Pau. et même *Pervinca media* (Hoffmgg. et Link) Caruel. Par son port elle rappelle la grande pervenche (*V. major* L.) et selon le regretté botaniste Marcel Pichon (1), les différences entre ces deux plantes sont peu marquées. L'examen d'échantillons divers met en évidence de nombreuses formes de passage, aussi ce spécialiste de la famille des Apocynacées, considère-t-il *Vinca difformis* comme une simple variété de l'espèce *Vinca major* L.

Il est donc très intéressant de vérifier si, du point de vue chimique, il en est également ainsi et, en particulier, de comparer le ou les alcaloïdes, que l'on en peut extraire, à ceux que nous avons précédemment isolés de la grande pervenche (2), (3), (4).

L'échantillon utilisé provient d'Espagne. Il comporte tous les caractères du genre *Vinca*. Morphologiquement très différent du *Vinca minor* L., il se distingue également du *Vinca major* L. type par l'absence de cils marginaux sur les feuilles et les sépales.

L'extraction des alcaloïdes a été effectuée de la façon suivante : la matière première réduite en poudre est alcalinisée par l'ammoniaque et épuisée par l'éther qui extrait les bases alcaloïdiques déplacées. Ces dernières sont purifiées par passages successifs en phase aqueuse acide, puis après déplacement, en phase éthérée.

Les feuilles renferment 1,1 % d'alcaloïdes totaux et les tiges sensiblement moins. Dans un cas comme dans l'autre, ces bases brutes sont mises en solution dans le benzène et chromatographiées sur alumine. Elles donnent par élution au benzène un même alcaloïde qui, purifié par cristallisation

dans le cyclohexane et sublimé dans le vide, se présente en prismes massifs : F 185° (bloc de Maquenne ou tube capillaire); $[\alpha]_D^{20} - 66° \pm 2°$ ($c = 0,52$; chloroforme); le réactif de Keller donne une coloration rose. Cet alcaloïde que nous croyons nouveau a reçu le nom de *vincamédine*.

La vincamédine répond à la formule brute $C_{24}H_{28\,(ou\,26)}O_4N_2$, calculé %, C 70,56; H 6,91; N 6,86; O 15,67; trouvé % (moyennes de quatre déterminations), C 70,88; H 7,04; N 6,96; O 15,68; elle présente un OCH_3 et un (N) CH_3; respectivement calculé %, 7,6 et 3,67; trouvé %, 7,63 et 3,93; mais pas d'hydrogène mobile décelable par la méthode Zerewetinoff.

Le spectre ultraviolet (*fig.* 1) présente deux maximums λ 250 mμ (log ε 3,92) et λ 295 mμ (log ε 3,45) et correspond à l'absorption d'un chromophore indolinique.

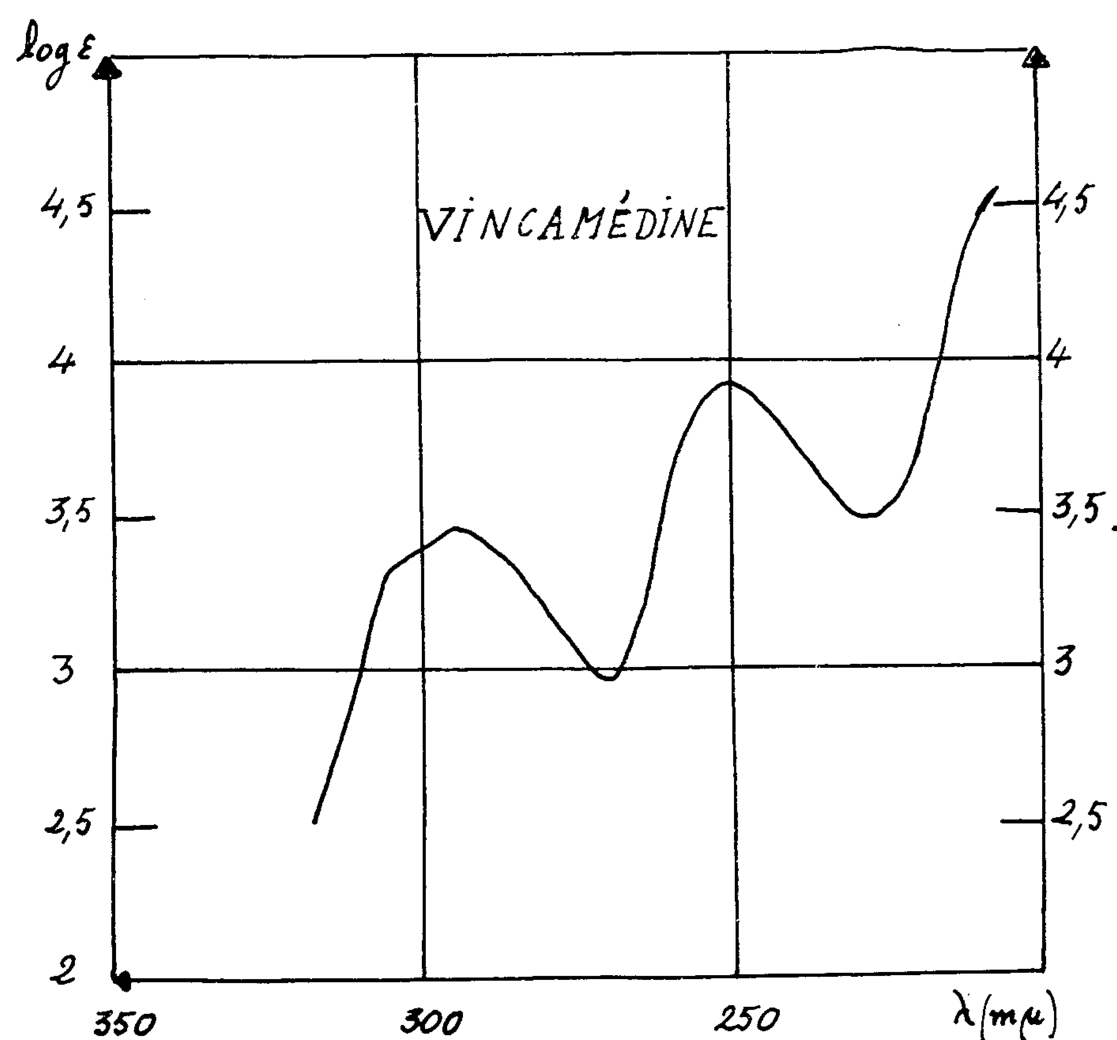


Fig. 1.

Le spectre infrarouge (*fig.* 2) pris en suspension dans le nujol, montre deux bandes à 5,8 et 5,9 μ dans la région d'absorption du groupe C = O, une bande à 6,2 μ, ainsi que de nombreuses bandes intenses dans la région 12 à 14 μ, se rapportant au noyau aromatique substitué.

L'interprétation des résultats précédents conjointement à ceux acquis dans l'étude de la structure, demeure encore difficile. Il semble toutefois qu'on puisse considérer la vincamédine comme un alcaloïde dihydroindolique apparenté à ceux, déjà nombreux, isolés de diverses Apocynacées

des genres *Rauwolfia*, *Picralima*, *Amsonia*, *Kopsia*, et même *Vinca*, ainsi que de plusieurs Loganiacées du genre *Strychnos*.

Si la pervenche ici étudiée : *Vinca difformis*, a pu être considérée du point de vue systématique comme une simple variété de l'espèce linnéenne

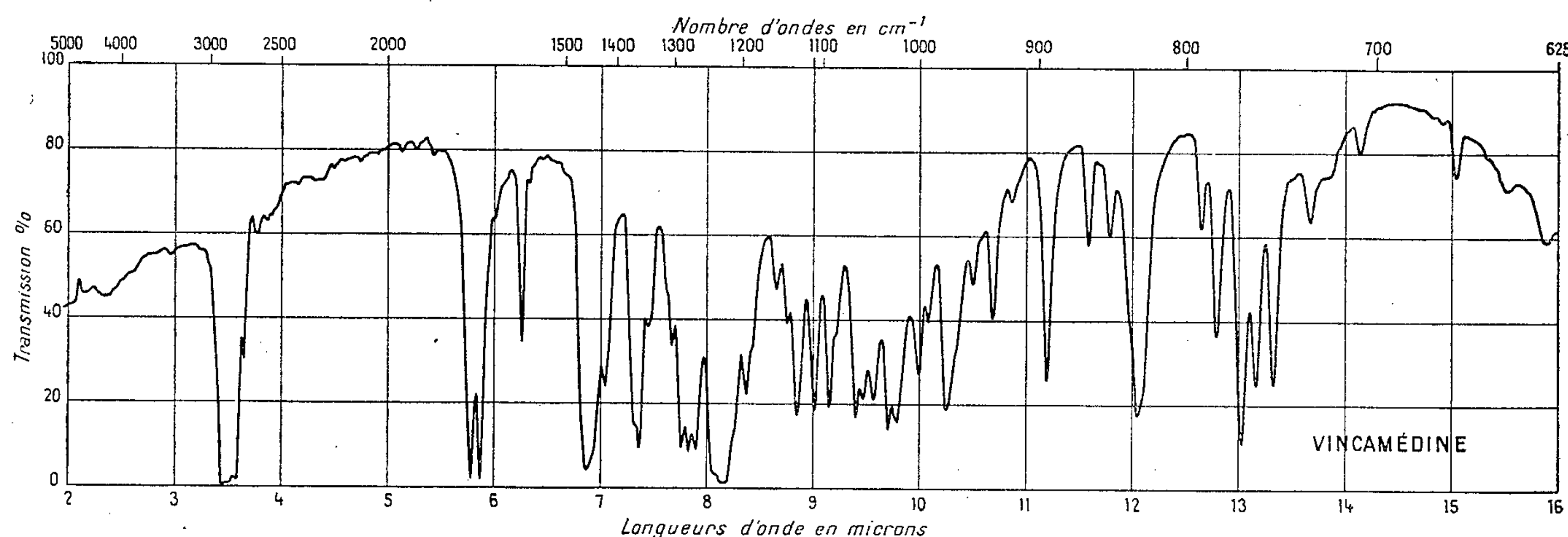


Fig. 2.

Vinca major ou grande pervenche, elle s'en distingue nettement, du point de vue chimique, puisqu'aucun des quatre alcaloïdes jusqu'ici isolés de celle-ci : réserpinine, akuammine (vincamajoridine), vincamajoréine et vincamajine, ne s'identifie à la vincamédine décrite dans cette Note.

(1) *Bull. Muséum*, 2e série, **23**, 1951, p. 439.

(2) M.-M. Janot et J. Le Men, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 2550; **240**, 1955, p. 909.

(3) M.-M. Janot, J. Le Men, K. Aghoramurthy et Sir R. Robinson, *Experientia*, **11**, 1955, p. 343.

(4) M.-M. Janot et J. Le Men, *Ann. Pharm. fr.*, **13**, 1955, p. 325; *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 767.

CHIMIE AGRICOLE. — *Échanges isotopiques du potassium peu mobile des sols.* Note de MM. **Claude Tendille**, **Jean Grenier de Ruere** et **Georges Barbier**, présentée par M. Francis Perrin.

L'addition d'ions K marqués (^{42}K) à un sol en présence d'eau permet de constater qu'après des échanges ultra-rapides, la proportion en solution des ions K préexistant dans les particules solides continue à augmenter lentement. Les dessiccations augmentent notablement cette proportion. La fixation du potassium des engrais dans le sol étudié n'apparaît pas comme foncièrement irréversible.

La rétention du potassium dans le sol comporte deux phases successives : des échanges rapides et réversibles à la surface des particules solides, suivis d'une lente pénétration d'ions potassium à l'intérieur de particules minérales. Il reste à savoir si cette pénétration est limitée par la possibilité

d'un lent retour des ions potassium en surface, ou si elle est irréversible (par blocage d'ions potassium dans des argiles illitiques notamment). Or la technique des traceurs isotopiques permet de rechercher si un transfert d'ions dans une direction donnée est accompagné ou non de déplacements individuels d'ions de même espèce dans la direction opposée. En d'autres termes, la technique isotopique doit permettre de savoir si à l'équilibre chaque ion potassium passe une partie de son temps à l'extérieur des particules solides, et l'autre partie à l'intérieur, ou si au contraire une fois entré, il reste de façon permanente à l'intérieur.

1. *Cinétique des échanges isotopiques de potassium dans le sol.* — 150 g d'un sol de limon ont été agités avec 150 cm^3 d'une solution diluée de $CaCl_2$, contenant 4,1 mg de potassium sous forme de $^{42}K_2CO_3$ (5 mC/g de potassium au départ permettent de doser pendant 5 jours environ la radioactivité restée en solution dans ces conditions). Au bout d'un temps variable, on a déterminé le potassium du sol isotopiquement échangé (= isotopiquement dilué) qui est le quotient diminué du potassium ajouté de la radioactivité totale introduite par la radioactivité spécifique du potassium mesurée en solution.

	Minutes.							Heures.		Jours.	
Temps......	0	0,6	1,6	3,6	10,6	31	60	3	7,5	1	3
	K isotopiquement échangé, par million de terre										
»	0	284	295	311	322	316	319	329	330	332	334

Le diagramme de ces résultats, en fonction du temps, comporte une branche presque verticale (échanges superficiels) suivie d'une branche presque horizontale, la cassure correspondant à un temps de l'ordre de 4 mn. Cependant l'étude statistique de la corrélation : K-log temps supporte l'hypothèse (84 % de probabilité) que cette deuxième branche est lentement ascendante, c'est-à-dire que la proportion en solution des ions potassium préexistants augmente lentement.

2. 10 sols d'origine diverse ont été agités 24 h avec une solution contenant ^{42}K, dans les mêmes conditions que ci-dessus. On a ensuite ajouté de l'acétate d'ammonium jusqu'à concentration molaire, et filtré 10 mn plus tard. Le potassium isotopiquement échangé a été comparé au potassium extractible par lessivages au moyen d'une solution molaire d'acétate d'ammonium, répétés jusqu'à disparition « pratiquement » totale du potassium dans le filtrat.

Potassium échangé par million	isotopiquement.	60	91	98	189	221	352	390	661	760	795
	chimiquement..	53	75	85	158	199	320	373	633	668	692

Le potassium isotopiquement échangé est dans tous les cas supérieur

au potassium extractible; la différence représente la portion non extractible de potassium préexistant qui se trouve mélangé avec ^{42}K introduit.

3. *Influence des alternances de dessiccation et d'humectation.* — 150 g de sol ont été humectés avec une solution ^{42}K, puis desséchés à 65-70°, réhumectés et ainsi de suite quatre fois. D'autres échantillons ont été maintenus humides sans dessiccation (essais dits « contact »). D'autres ont été soumis à 10 mn d'ébullition.

Par million de terre.....	Sol de limon pauvre en K.			Le même sol enrichi en K.		
	Contact.	Dessiccations.	Ébullition.	Contact.	Dessiccations.	Ébullition.
K isotopiquement échangé...	86	118	89	278	338	292

Les dessiccations alternant avec des humectations ont augmenté (significativement au seuil de probabilité 95 %; 3 répétitions) le potassium isotopiquement échangé, c'est-à-dire ont diminué la radioactivité spécifique du potassium du filtrat. Ce résultat était dû en l'espèce à une diminution de la radioactivité du filtrat, alors que sa concentration en potassium était sensiblement la même que dans les essais « contact ». Ce qui prouve que sous l'effet des dessiccations-humectations, des ions potassium de l'extérieur ont pénétré dans les particules solides, et ont été remplacés par des ions potassium venant de l'intérieur.

Conclusion. — Cette Note avait surtout pour but de montrer que malgré sa courte période (12,4 h), ^{42}K est utilisable pour étudier de l'extérieur des diffusions relativement lentes du potassium dans les minéraux du sol. Les premiers résultats obtenus montrent que des ions potassium retenus à l'état non immédiatement échangeable, conservent une certaine mobilité dans les sols étudiés, et que les alternances de dessiccation et d'humectation, connues depuis longtemps comme favorisant la fixation du potassium récemment ajouté, peuvent tout aussi bien favoriser la libération du potassium antérieurement fixé.

PHYSIOLOGIE. — *Recherches pharmacologiques sur les métachronoses audiogènes.* Note (*) de M. **Paul Chauchard** et Mme **Henriette Mazoué**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons montré (1) que, hormis le cas de quelques lignées de Souris insensibles, Rats et Souris présentaient, sous l'effet des sons aigus et intenses et des ultrasons aériens, des modifications caractéristiques de leurs chronaxies nerveuses motrices, l'intensité de ce phénomène et sa durée chiffrant la perturbation produite par l'agent physique dans les centres

nerveux. Il existe deux types de métachronoses audiogènes, celles produites par les sons aigus ou les ultrasons émis de façon continue entre 4 500 et 19 000 Hz (Rat) ou 60 000 Hz (Souris) et qui ne concernent que les centres de la base (persistance sous anesthésie) et pas l'écorce cérébrale, ce qui supprime l'isochronisme existant normalement entre les neurones moteurs corticaux et périphériques, et celles déclenchées par les sons plus graves au-dessous de 4 500 Hz et donnés de façon rythmée discontinue, qui a un siège essentiellement cortical (disparaît sous anesthésie) et où l'isochronisme se maintient par suite de la répercussion de subordination de la variation corticale sur les chronaxies périphériques grâce à l'intervention des centres régulateurs.

Il nous a paru intéressant ([2]) de rechercher l'influence sur ces deux types de métachronose de divers agents pharmacodynamiques connus pour leur action dépressive sur les centres nerveux et couramment utilisés en thérapeutique psychiatrique ou psychosomatique. L'administration de ces corps est faite par la voie intrapéritonéale et on teste les effets du son de 1 à 3 h après injection, l'effet propre de la substance sur les chronaxies ayant alors disparu, en mesurant par notre méthode habituelle les chronaxies motrices d'extension et de flexion des orteils au niveau des nerfs périphériques et des neurones moteurs corticaux sur l'animal éveillé. Nous avons procédé à plusieurs tests de sons continus ou discontinus sur 5 Rats par produit, des essais complémentaires ayant été effectués sur des Souris sensibles ou résistantes de diverses lignées Frings.

1. La *chlorpromazine* à des doses de 0,5 à 2,5 mg/kg rend les sons aigus et les ultrasons totalement inefficaces sur les chronaxies; avec les sons discontinus, la métachronose corticale par action directe du son subsiste, mais elle ne retentit plus sur les chronaxies périphériques qui restent invariables, l'hétérochronisme n'étant jamais, comme dans tous les cas analogues, suffisant pour empêcher la transmission dans les conditions de l'expérimentation. Ceci s'accorde avec le mode d'action de la chlorpromazine sur les centres de la base dont nous avons montré qu'il empêche toute métachronose de subordination, qu'elle soit directe ou réflexe ([3]). Ajoutons que chez des Souris sensibles de lignées Frings, la chlorpromazine n'a cependant pas empêché la production de crises convulsives audiogènes et dans ce cas, après la crise, les chronaxies ont été modifiées. Suffisante pour empêcher l'irritation latente que décèle la chronaximétrie, la chlorpromazine ne suffit donc pas à supprimer tout effet réflexe des sons chez des sujets sensibles.

2. Avec la *réserpine* (0,5 mg/kg), corps dont nous avons montré ([4]) qu'elle avait une action dépressive corticale n'empêchant pas les métachronoses de subordination, puisque celles-ci dépendent des centres régulateurs basilaires qui ne sont pas touchés à l'inverse de ce qui se passait

avec la chlorpromazine, on constate la persistance des métachronoses par sons et ultrasons continus, contrastant avec la disparition de toute métachronose aussi bien corticale que périphérique sous l'effet des sons graves rythmés : l'écorce cérébrale y est devenue insensible et l'absence du phénomène cortical va de pair avec l'inexistence de sa répercussion périphérique.

3. Avec le dicarbamate de 2-méthyl-2-*n*-propyl-*l*-3-propanediol (*miltown*) ou le carbamate de méthyl-3 pentyne-1 *ol*-3 (*N-Oblivon*) à la dose de 1 cg/kg, substances qui mettent à l'abri l'écorce des perturbations périphériques et inversement, en agissant électivement sur les centres régulateurs de la base, empêchant aussi bien la répercussion corticale des perturbations de la base que le retentissement périphérique des métachronoses corticales, il n'y a aucune modification des métachronoses par sons aigus ou ultrasons continus qui agissent normalement sur les chronaxies périphériques. Pour les sons discontinus, la métachronose corticale subsiste, mais elle ne se transmet plus à la périphérie. Rappelons que du point de vue clinique, Halpern avait observé une disparition de la crise audiogène du Rat sous l'effet du N-oblivon.

Nous voyons donc que les diverses substances étudiées modifient de façon spécifique les deux types de métachronoses audiogènes, ce qui confirme à la fois la dualité d'origine de ces métachronoses suivant les modalités que nous avions indiquées et le mode d'action électif sur les divers étages de centres nerveux des diverses substance utilisées.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) R. G. Busnel, P. Chauchard et H. Mazoué, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2259 et 240, 1955, p. 2347.

(2) R. G. Busnel a mis à notre disposition toute son installation acoustique.

(3) P. Chauchard, *Thérapie*, 10, 1955, p. 502.

(4) P. Chauchard et H. Mazoué, *C. R. Soc. Biol.*, janvier et avril 1956.

PHYSIOLOGIE. — *Le rôle de l'hypertension d'origine mécanique dans la genèse des lésions du système artériolaire chez le Rat.* Note (*) de M. **Jack Baillet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Depuis Bright, en 1836, de nombreux auteurs (Güll et Sutton, Kernohan, Anderson et Keith, Wilson et Pickering) établissent une relation entre les lésions artériolaires communément retrouvées dans les maladies hypertensives expérimentales ou spontanées et le régime tensionnel anormal existant dans la lumière vasculaire.

Nous avons voulu vérifier cette hypothèse en étudiant d'abord les

modifications histologiques observées au niveau de l'artériole au cours d'une hypertension aussi purement mécanique que possible.

Dans ce but, nous avons réalisé, en série, chez le Rat, une sténose de l'aorte thoracique. Si l'on installe une telle sténose chez des animaux jeunes, leur croissance exagère le degré relatif de striction provoqué lors de l'intervention.

La thoracotomie que l'on doit pratiquer pour atteindre l'aorte nécessite un contrôle per-opératoire de la respiration. Nous avons mis au point un système simple qui remplit ce but ([1]). L'ajustement de l'appareil à respiration artificielle sur l'animal se fait par un orifice de trachéostomie. Cette technique a un double avantage : elle évite, d'une part, le passage d'une canule à travers l'orifice glottique, source de spasme, d'œdème au détubage, et par conséquent d'asphyxie secondaire; d'autre part, en laissant l'orifice de trachéostomie béant après l'intervention, on assure une ventilation facile dans les jours qui suivent. L'orifice est cicatrisé complètement après cinq à sept jours et l'animal retrouve une respiration normale par les voies naturelles. La thoracotomie permet la mise en place sur l'aorte thoracique, juste au-dessous du croisement de l'aorte par la veine azygos, d'une ligature d'un fil de soie serrée sur un calibre qui laissera, après son ablation, la lumière vasculaire rétrécie au calibre standard voulu (8/10e de millimètre pour un rat de 100 g environ).

Nous avons réussi cette intervention en série chez 200 rats qui ont survécu de façon prolongée (au moins trois mois). Chez ces animaux ainsi opérés, nous avons étudié les modifications de la pression artérielle, et, à des stades variables de l'évolution, les aspects anatomiques, macroscopiques et microscopiques des différents viscères.

La pression artérielle a été mesurée par une technique dérivée de celle de Griffith : en repérant par épiscopie la disparition du mouvement des globules rouges dans les capillaires, en aval d'une zone soumise à une compression progressive. Alors que, chez les animaux témoins, la pression dans la patte postérieure est supérieure à celle de la patte antérieure et voisine de 90 mm de Hg, chez les animaux opérés, la pression de la patte antérieure est supérieure à celle de la patte postérieure et égale ou supérieure à 110 mm de Hg.

La seule modification anatomique est l'hypertrophie cardiaque. Les études statistiques de Rytand ont montré que le poids du cœur varie normalement si peu que son coefficient de variation dans un domaine de poids somatique de 10 g est seulement de 3,7 % et que l'on peut considérer une variation de 12 % comme sans appel. Or, dans une série homogène de 20 animaux opérés, l'hypertrophie, par exemple, est inférieure à 15 % chez 3 animaux, situés entre 20 et 50 % chez 12 animaux, supérieure à 50 % chez 5 animaux.

Il ne s'installe aucune modification histologique des artérioles chez les animaux opérés, porteurs d'un rétrécissement aortique expérimental important, par rapport aux animaux témoins; il n'y a pas non plus de différence entre les artérioles des portions sus- et sous-stricturales de l'organisme.

Nous avons alors confronté ces résultats avec ceux fournis par de nombreuses séries d'expériences comparatives, que nous ne ferons pour l'instant que mentionner.

L'ablation d'un rein avec enveloppement du rein restant dans la cellophane, suivant la technique de Page, détermine une hypertension et une hypertrophie analogues à celles obtenues par coarctation aortique, mais en plus, des lésions importantes de nécrose artériolaire avec granulome périartériolaire.

L'ablation d'un rein, chez des animaux ayant subi une sténose de l'aorte thoracique, fait apparaître des lésions artériolaires comparables à celles provoquées par néphrectomie unilatérale et enveloppement du rein restant dans la cellophane.

En somme, le trouble hémodynamique dû à l'hypertension purement mécanique ne conditionne pas, à lui seul, l'apparition des lésions artériolaires propres aux maladies hypertensives; il faut, en plus, l'intervention d'autres facteurs, parmi lesquels l'altération des fonctions rénales joue un rôle important : nous le montrerons ultérieurement.

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) J. Baillet, Thèse Doctorat ès Sciences, Paris, 1956, 232 pages, 19 planches.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Variations caractéristiques des réponses sensorielles « associatives » du cortex cérébral du Chat en fonction du degré général d'activation corticale.* Note de MM. **Pierre Buser** et **Pierre Borenstein**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Lorsqu'à une préparation de Chat curarisée et sortie de narcose, on applique une stimulation périphérique (visuelle, auditive, somesthésique), il apparaît que la classique réponse primaire, réaction électrique propre à l'aire sensorielle sollicitée, ne constitue pas le seul signe d'activation du cortex cérébral par l'incitation périphérique : un examen attentif du tracé (souvent facilitée par superposition graphique des oscillogrammes de plusieurs réponses successives) permet en effet (1) d'identifier des réactions « secondaires », plus tardives et à grande extension corticale. Leur répartition, qui intéresse principalement les aires d'association, aires souvent considérées comme « muettes » (gyrus suprasylvien ou latéral antérieur du Chat) ne manque pas de susciter l'intérêt en ce qu'elle objective une participation directe de ces territoires aux processus d'intégration sensorielle.

Nous rapportons ici des modifications particulièrement nettes de l'allure de ces réponses secondaires, observées au cours des variations de l'activité corticale spontanée habituellement considérées comme traduisant des oscillations du « degré de vigilance » de la préparation : sur un animal curarisé non anesthésié, on parvient en effet à observer les alternances classiques entre une activité de « sommeil », formée d'ondes amples de fréquence relativement basse (3 à 6 par seconde) et une activité de « veille » consistant en rythmes rapides et de faible amplitude (15 à 20 par seconde); le « réveil cortical », ou « réaction d'activation », passage du premier type de tracé au second, peut être suscité soit par une stimulation périphérique suffisamment intense, soit par une stimulation électrique répétitive du système réticulé ascendant du tronc cérébral ([2]).

En ce qui concerne les réponses spécifiques primaires, les auteurs s'accordent pour reconnaître que l'activation corticale entraîne une certaine diminution de leur amplitude ([3]), ([4]). Au cours de nos expériences, nous avons souvent — mais non toujours — noté de telles modifications. Néanmoins, notre attention a été attirée par les variations beaucoup plus spectaculaires auxquelles étaient sujettes, dans les mêmes conditions, les réponses « secondaires » recueillies en particulier sur les territoires associatifs. Dans le détail, différentes étapes peuvent être isolées, que l'on peut ainsi schématiser :

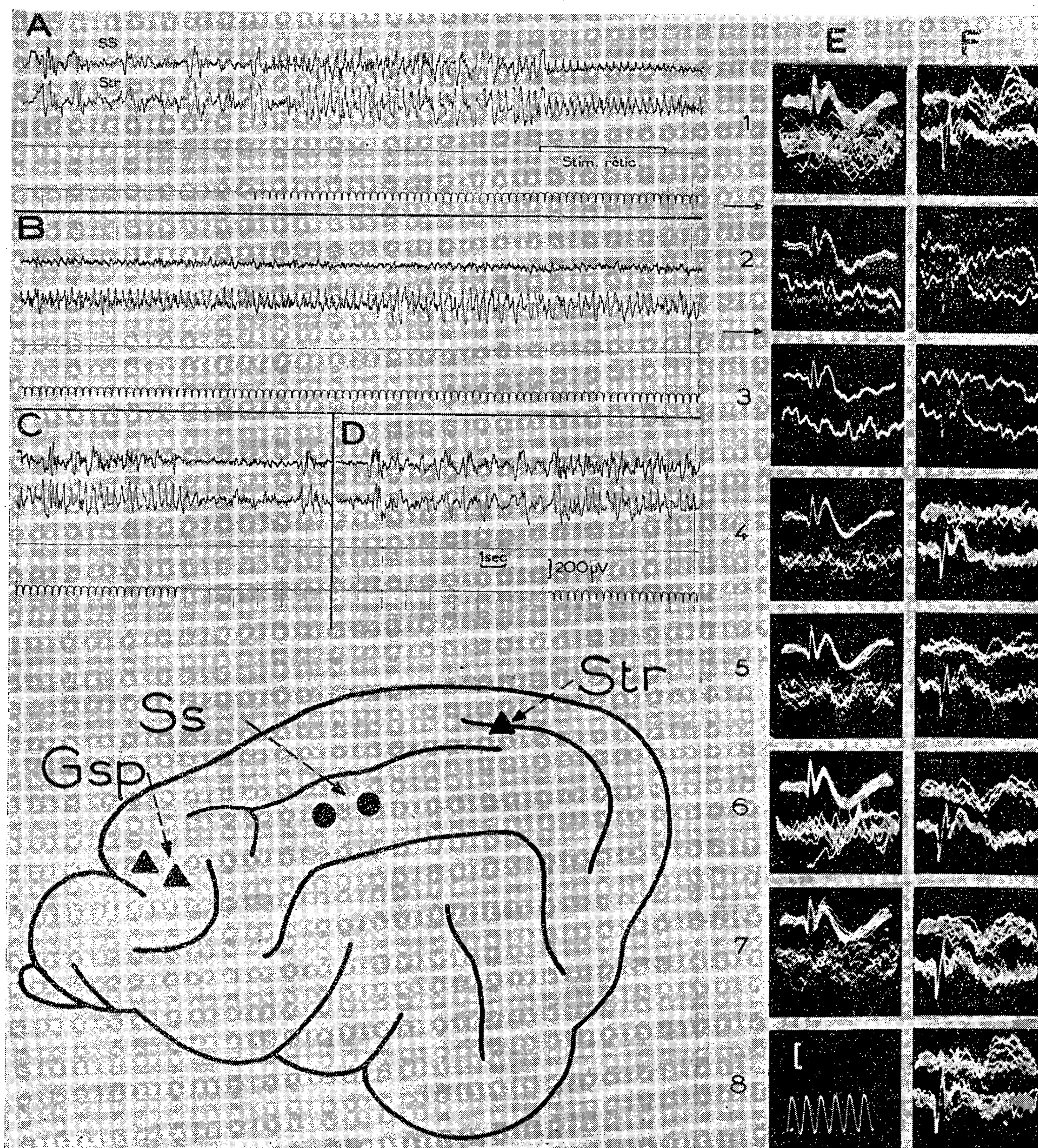
a. L'activation brutale du tracé, déterminée par stimulation électrique de la substance réticulée, s'accompagne toujours d'une disparition pratiquement totale de ces réponses, pour une période liée à la durée de l'état d'activation lui-même (*fig.* B, E_4 et F_4). Cette inhibition — dont le mécanisme reste à élucider — évoque celle observée pour d'autres phénomènes électrocorticaux : activités paroxystiques, réponses « recrutantes », fuseaux spontanés ([2]), ([5]), ([6]).

b. Lorsque le tracé de veille disparaît pour faire place à un rythme cortical plus lent et plus ample, évoluant vers le type hypnique, les réponses secondaires apparaissent à nouveau. Elles atteignent rapidement leur plus grande amplitude, sont très stables et aisément observables (*fig.* A, D, F_1, F_6, F_7).

c. Parfois, une nouvelle évolution se dessine vers un approfondissement du sommeil. Celle-ci, observable dans le tracé spontané par une accentuation notable des rythmes lents, rend à nouveau les phénomènes secondaires peu visibles : il s'agit cette fois non de leur « aplatissement », mais d'un véritable brouillage par les fuseaux spontanés de grande amplitude (*fig.* E_1 et E_7).

Conclusion. — Deux points qui se rattachent au problème, plus général, du rapport entre le degré de vigilance et la configuration des réponses sensorielles corticales, nous paraissent pouvoir être dégagés de ces résultats :

— La variabilité — à laquelle on est enclin à s'attendre — des phénomènes électriques liés à la perception sensorielle, en fonction du degré



Tracés ABCD. Réponses à la stimulation visuelle intermittente. Enregistrement continu à partir de l'aire suprasylvienne associative (SS) et de l'aire visuelle spécifique (Str); A, tracé spontané d'ondes lentes; à la stimulation lumineuse (repérée par signal photoélectrique), réponses rythmiques visibles dans les deux territoires. Stimulation répétitive de la réticulée en fin de A (300 par seconde). Immédiatement après, (B), réponses visuelles disparues en SS, simplement diminuées en Str. D; ultérieurement, rétablissement des rythmes lents spontanés et des réponses visuelles suprasylviennes.

Colonnes E et F : oscillographie de réponses à la stimulation tactile (choc électrique à la patte contralatérale) dans l'aire spécifique réceptrice (GSP) et associative suprasylvienne (SS). Clichés successifs de chaque colonne prélevés à des stades différents d'activation corticale; 1, avant stimulation réticulaire; 2, pendant celle ci; 3 et suivants, au cours de l'évolution ultérieure. Pour chaque cliché (sauf 2 et 3), superposition de plusieurs réponses successives. Dans l'expérience E, dérivation suprasylvienne sur le tracé inférieur; en F, sur le tracé supérieur. *Étalon d'amplitude* : 200 µV; *temps* : 50 c/s.

de vigilance, semble toucher, avec une particulière netteté, les activités « associatives ».

— Pour un certain état électrocortical, intermédiaire entre un tracé de veille et celui d'un sommeil profond, ces phénomènes électrocorticaux secondaires offrent une amplitude optimum. Seule l'expérimentation sur animal libre et non mutilé devrait permettre d'interpréter cet état en termes de comportement; on acquiert néanmoins l'impression qu'un stade de vigilance diffuse réalise la condition la plus favorable pour une large extension d'une incitation périphérique aux territoires corticaux, et qu'aux deux pôles, l'un de l'extrême vigilance, apparenté à la réaction d'orientation de Pavlov, l'autre du sommeil profond, seule serait objectivable la réponse du territoire primaire correspondant à la sphère sensorielle mise en jeu.

(1) P. BUSER et P. BORENSTEIN, *C. R. Soc. Biol.*, **149**, 1955, p. 1342.

(2) G. MORUZZI et H. W. MAGOUN, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, **1**, 1936, p. 464.

(3) F. BREMER, *Ann. Psychol.*, **51**, 1951, p. 115-128.

(4) C. GAUTHIER, M. PARMA et A. ZANCHETTI, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, **8**, 1956, p. 237-243.

(5) H. JASPER, R. NAQUET et E. E. KING, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, **7**, 1955, p. 99-114.

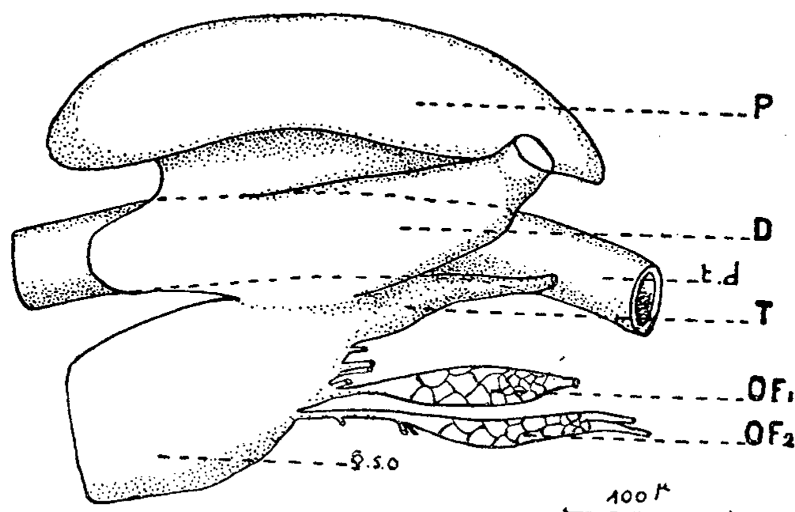
(6) A. ARDUINI et G. LAIRY-BOUNES, *E. E. G. Clin. Neurophysiol.*, **4**, 1952, p. 503-512.

HISTOLOGIE. — *Présence d'organes glandulaires céphaliques chez* Scutigerella immaculata *Newport* (*Symphyles*). Note (*) de Mlle **LISIANNE JUPEAU**, transmise par M. Albert Vandel.

Nos connaissances sur le système endocrinien des Symphyles sont assez sommaires; seul Tiegs (1), en effet, mentionne l'existence de « glandes paracardiales » dans les cellules desquelles il reconnaît des grains de sécrétion en plus ou moins grande quantité. Une étude plus approfondie de l'anatomie de ces animaux s'imposait donc. Nous l'avons pratiquée sur des adultes de *Scutigerella immaculata*, ♂ et ♀ de grande taille, fixés aux liquides de Bouin, de Carnoy et de Halmi, inclus à la celloïdine-paraffine selon Millot (1926) et débités en coupes sériées de 5 μ et de 7,5 μ.

L'examen a révélé l'existence de deux paires d'organes glandulaires, que nous appellerons « organes fusiformes » pour ne pas présumer de leurs fonctions, situées sensiblement l'une au-dessus de l'autre dans la région médioventrale de la tête. Ces organes sont sur le trajet de nerfs issus du ganglion sous-œsophagien, ce dernier étant formé de la réunion des ganglions des trois derniers segments céphaliques et du premier segment du tronc. Il semble d'après l'innervation des organes, leur situation et les données de Tiegs (2) sur le développement embryonnaire de la région céphalique,

qu'ils soient situés dans les segments correspondant aux premières et aux deuxièmes mâchoires. Ils ont la forme d'un cylindre effilé aux extrémités, mesurant de 120 à 140 μ de longueur selon les individus; les organes inférieurs sont plus grêles que les supérieurs et bifides à leur extrémité distale.



P, protocérébron; D, deutocérébron; t. d, tube digestif; T, tritrocérébron; OF_1, « organe fusiforme » supérieur droit; OF_2, « organe fusiforme » inférieur droit; g s. o, ganglion sous-œsophagien.

Chaque « organe fusiforme » est enveloppé d'une membrane mince qui continue le neurilemme du nerf afférent et renferme quelques noyaux très fortement aplatis. Cette membrane limite un massif cellulaire plein, ne présentant pas de canal excréteur et constitué par deux types de cellules : 1° des cellules petites, groupées dans la portion distale de l'organe; le noyau, arrondi sur coupe, mesure environ 5 μ de diamètre; la chromatine, peu dense est régulièrement répartie et le nucléole, très petit, est décelable seulement par la coloration au vert de méthyle-pyronine; le cytoplasme, plus ou moins abondant, est souvent allongé dans le sens de la plus grande dimension de l'organe; 2° des cellules beaucoup plus grandes que les précédentes, mais beaucoup moins nombreuses, se trouvent groupées dans la région proximale de l'organe; le noyau, mesurant environ 8 μ de diamètre, possède un réseau chromatinien irrégulièrement réparti en surface et un volumineux nucléole; le cytoplasme renferme un ergastoplasme parfois très abondant et des grains de sécrétion plus ou moins abondants et volumineux; ces grains se colorent par le bleu de toluidine de la méthode de Mann-Dominici, l'éosine de la triple coloration de Prenant (variante de Gabe, 1954), la fuchsine-paraldéhyde (Gabe, 1953), l'hématoxyline au fer de Heidenhain et l'hématoxyline chromique après oxydation permanganique selon la méthode de Gomori. Entre les cellules courent des structures filamenteuses qui sont, sans doute, des ramifications du nerf qui traverse l'organe.

Dans l'état actuel de nos connaissances nous pouvons seulement remarquer que ces organes, par leur situation et leur innervation venant du ganglion sous-œsophagien, peuvent être rapprochés des *glandes ventrales*,

présentes chez la plupart des Ptérygotes inférieurs; leur persistance chez l'adulte s'oppose, par contre, à un tel rapprochement, mais cette différence est peut-être moins essentielle si l'on tient compte du fait que la vie adulte des Symphyles est jalonnée de mues accompagnées de croissance. Seules l'expérimentation et l'embryologie de ces organes permettront de les homologuer en toute certitude.

(*) Séance du 25 juin 1956.
(1) *Quart. J. micr. Sc.*, 85, 1945, p. 191-328.
(2) *Ibid.*, 82, 1940, p. 1-225.

BIOLOGIE. — *L'œuf durable d'*Artemia salina *L. : conditions de vie et composition chimique*. Note de Mlle **Janine Dutrieu**, présentée par M. Louis Fage.

L'œuf d'*A. salina*, après plusieurs années de conservation à sec, peut donner un nauplius après 3 jours d'immersion dans l'eau de mer : il constitue un matériel de choix pour l'étude du passage de la vie « latente » à la vie active. La présente Note apporte quelques précisions sur les conditions de vie et la composition de cet œuf.

La teneur en eau est très uniforme (8,5 %), qu'on mesure la perte d'eau à l'étuve à 105°, ou simplement, à 20°, dans un exsiccateur à anhydride phosphorique. Cette faible quantité d'eau, libérable par un séjour en atmosphère sèche, n'est donc pas combinée. Elle doit correspondre à la fixation de la vapeur d'eau ambiante dans les conditions hygrométriques moyennes du laboratoire. En 2 jours, en atmosphère saturée, ces œufs, très hygroscopiques, absorbent jusqu'à 70 % de leur poids de vapeur d'eau, en devenant sphériques. La fixation de vapeur est réversible : replacés dans l'exsiccateur à anhydride phosphorique après 3 jours d'hydratation, les œufs reperdent l'eau fixée.

Il peut y avoir également fixation réversible d'eau liquide : retirés de l'eau de mer après une immersion de 48 h, et placés dans l'exsiccateur à anhydride phosphorique, les œufs reperdent l'eau fixée pendant l'immersion. Ce séjour temporaire en eau de mer n'empêche pas un développement ultérieur : l'œuf immergé 2 jours, desséché, puis replacé dans l'eau de mer, donne finalement un nauplius, soit que la formation du nauplius ne débute que tout à la fin de la période d'immersion et soit précédée d'un long temps de latence pendant lequel l'œuf peut emprunter de l'eau réversiblement — soit que la formation du nauplius débute ou continue rapidement dès l'immersion, mais puisse être suspendue par dessiccation à un stade quelconque.

Un exemple de suspension (sans inhibition définitive) de l'embryogenèse :

si les œufs sont immergés d'abord 4 heures dans l'eau distillée, puis transférés dans l'eau de mer, ils ne donnent pas de nauplius : le gonflement initial, trop rapide, a arrêté le déclenchement de l'embryogenèse. Mais ces œufs, séchés de nouveau sous vide à 20°, reperdent leur eau. Après cette déshydratation, si on les transfère à l'eau de mer, ils redeviennent capables de fournir des nauplius : l'inhibition n'était donc que temporaire.

Température critique.—A la pression réduite de 6 cm de mercure, les œufs supportent pendant 24 h une température de 57° et restent fertiles, mais sont tués à 72°. La dénaturation des protides et des lipides se situe donc entre 57 et 72°, à une température critique que les expériences en cours préciseront.

Composition de l'œuf. — Il convient de distinguer la coque, abandonnée à l'éclosion, du contenu de l'œuf, qui donnera le nauplius. 1000 œufs pèsent 4 mg; 1000 coques, 1,3 mg. Le poids de la coque représente donc le tiers environ du poids de l'œuf total, l'embryon et les réserves, les deux tiers restants.

La coque. — Sur la foi de réactions qualitatives, Needham [1] la croyait calcifiée. En fait, l'œuf d'*Artemia* est extrêmement pauvre en calcium (2 mg par gramme d'œuf), localisé surtout dans la coque. Celle-ci est essentiellement organique, contenant 10 % de chitine, 6 % de lipides et surtout des protides. Le pigment brun, extractible seulement par les solutions alcalines, que Needham présumait être un dérivé de l'hémoglobine, n'est certainement pas une porphyrine (il n'a ni le spectre, ni la fluorescence de ces corps). Vert en milieu oxydant, il redevient rouge brun en milieu réducteur.

L'embryon et les réserves. — La composition de l'embryon peut être calculée par différence, en déduisant la composition de la coque de celle de l'œuf total et en tenant compte de l'importance relative de la coque.

Les résultats généraux peuvent être résumés dans le tableau suivant, correspondant à la composition de 1 g d'œufs d'*Artemia*.

Matériel.	Protides.	Lipides.	Glucides totaux.	Extractifs non glucidiques.	Chitine.	Eau.	Indéterminés.
Œufs totaux (1 000 mg) *mesuré*...........	500 mg	105	120 { glycogène 27, extractifs 87, glycoprotéides 6 }	93	33	85	64
Coques (333 mg) *mesuré*..............	183	22	15	18	33	0	–
Contenu des œufs (embryons et réserves) 667 mg *calculé par différence*.........	317	83	105	75	0	85	–

Les protides sont le principal constituant embryonnaire (47 à 48 %) du contenu interne de l'œuf. Un travail histochimique récent de Fautrez-Firlefyn [2] indique la diversité qualitative de ces protides (au moins une histone, et un protide basique différent des histones et soluble dans l'acide acétique).

Puis viennent les glucides, exceptionnellement abondants, si l'on compare les œufs d'*Artemia* à ceux d'autres formes. Ils représentent 15 à 16 % du contenu de l'œuf. Le glycogène (4 % seulement) n'est pas la principale réserve et la plus grande partie des glucides appartiennent, sous forme combinée, à la fraction extractible par l'alcool bouillant.

La richesse en protides et en glucides est à mettre en rapport avec la présence d'enzymes protéolytiques et glycolytiques signalée par Urbani et coll. [3], qui doivent intervenir lors du transfert des réserves pendant l'édification du nauplius.

Les lipides ne viennent qu'au troisième rang (12 à 13 % du contenu des œufs). Les phospholipides ne forment qu'une partie assez faible, 15 % environ, des lipides totaux. On y trouve également un mélange de caroténoïdes, extractibles à froid par l'acétone, et ayant un coefficient de partage inégal entre l'éther de pétrole et le méthanol.

L'œuf d'*Artemia* est riche en phosphore (7,5 mg pour 1 g d'œufs). Un cinquième seulement du phosphore (1,5 mg) est localisé dans les coques (surtout phosphoprotéides). Tout le reste est dans l'embryon, qui contient environ 1 % de phosphore (6 mg pour 667 mg). De ces 6 mg, seulement 0,6 correspondent aux phospholipides. Tout le reste (5,4 mg) est du phosphore non lipidique (phosphoprotéides de réserve, acide ribonucléique que les observations histochimiques de Pollister indiquent comme abondant).

En résumé, l'embryon d'*Artemia* en vie latente présente une prépondérance des réserves protidiques et glucidiques sur les lipides, et une grande richesse en phosphore; des travaux en cours sur la composition du nauplius permettront prochainement de déterminer le rendement du transfert des diverses réserves au cours de l'embryogenèse.

(1) *Brit. J. of Exp. Biol.*, **7**, 4, 1930, p. 318-348.
(2) *Nature*, **172**, 1953, p. 163-164.
(3) *Att. Acad. Naz. Lincei*, **14**, 1953, p. 144-149 et 697-701.

BIOPHYSIQUE. — *Sur l'énergie d'activation de la dénaturation par la chaleur de l'isohémagglutinine* β(A_1O). Note de M. **Shou-Sin Sung**, présentée par M. Jacques Duclaux.

En utilisant la méthode de numération globulaire de S. Filitti-Wurmser et Y. Jacquot-Armand, on a trouvé pour l'énergie d'activation de la dénaturation par la chaleur de l'isohémagglutinine β(A_1O) la valeur de 120 000 ± 7 000 cal/mol. L'entropie d'activation est de + 280 cal/degré.

Dans le cadre des recherches sur la caractérisation de différentes isohémagglutinines humaines, il est intéressant de connaître l'énergie d'activation du processus de dénaturation de ces substances. J'ai entrepris cette mesure pour une de ces isohémagglutinines, désignée par le symbole $\beta(A_1 O)$, qui est présente dans le sérum des individus du génotype $A_1 O$.

La dénaturation évolue suivant une réaction du premier ordre. On a

$$l_n N = l_n N_0 - kt,$$

où k est la constante de vitesse spécifique, N la concentration d'agglutinine à l'instant t et N_0 la concentration initiale. La mesure des N se fait par la

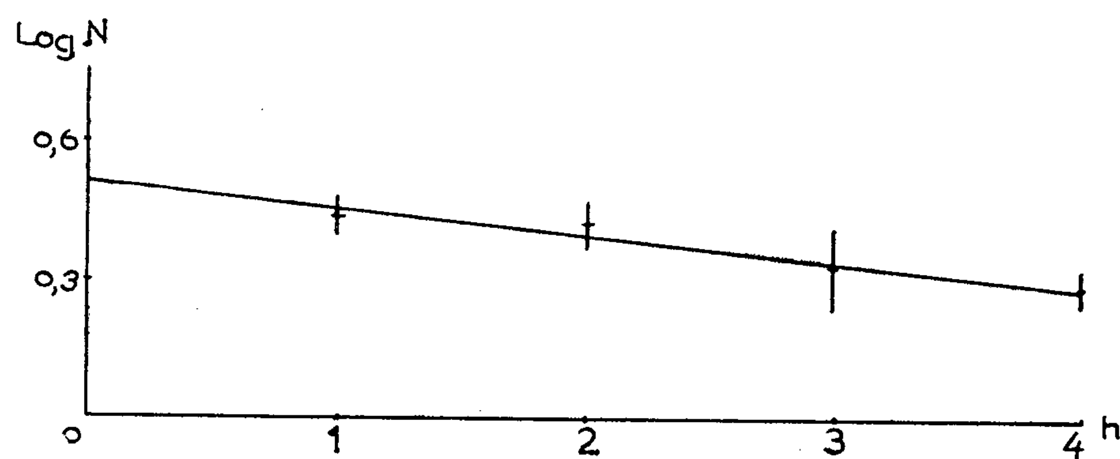


fig 1

méthode de numération globulaire de S. Filitti-Wurmser et Y. Jacquot-Armand ([1]). Elle est basée sur le fait que la concentration d'isohémagglutinine

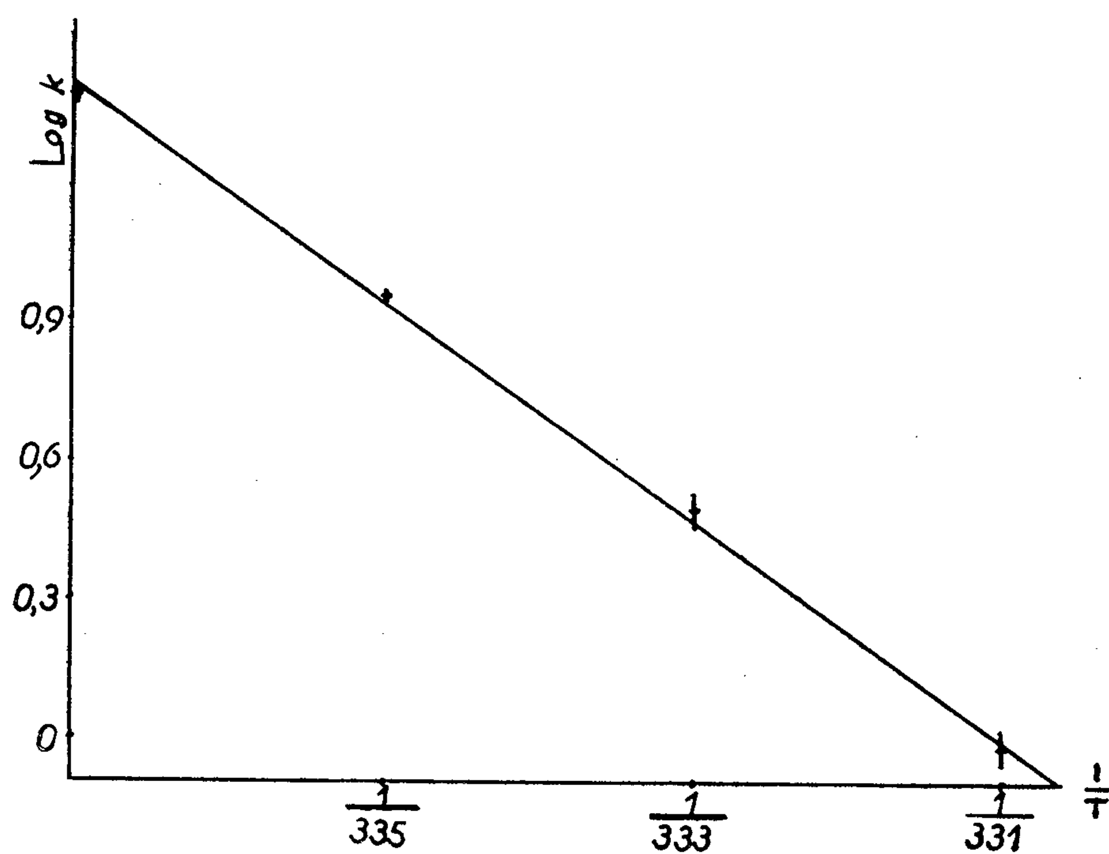


Fig 2

se trouvant dans un sérum est, dans certaines conditions, proportionnelle au nombre maximun d'hématies que ce sérum est capable d'agglutiner. La

précision de cette méthode dépend du nombre d'hématies effectivement comptées et peut atteindre 5 %.

Les mesures ont pu être faites entre 58 et 64° C. Les ampoules contenant les sérums étaient maintenues durant quelques minutes à plusieurs heures dans un thermostat réglé à 0,1°.

La figure 1 représente la cinétique d'une dénaturation effectuée à 58° C. La figure 2 montre la variation de log k en fonction de 1/T. Les énergies d'activation E pour trois sérums A_1O différents ont été calculées d'après les pentes des droites log k en fonction de 1/T tracées au moyen de la méthode des moindres carrés. On a obtenu les résultats suivants : 120 000, 128 000, 116 000 cal/mol. On a donc pour E la valeur 121 000 ± 7 000 cal/mol.

A partir de cette valeur, qui est pratiquement égale à celle de la chaleur d'activation ΔH^* on peut, en appliquant la théorie des vitesses absolues, calculer les variations d'énergie libre ΔF^* et d'entropie ΔS^* correspondant à l'activation. K étant la constante de Boltzmann et h celle de Planck, on trouve

$$\Delta F^* = RT \ln \frac{KT}{hk} = 26\,000 \text{ cal/mol},$$

$$\Delta H^* = E - RT = 120\,000 \text{ cal/mol},$$

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^* - \Delta F^*}{T} = 280 \text{ u. entropie}.$$

La valeur du rapport $\Delta H^*/\Delta S^*$ ainsi obtenu, soit 430, est comprise dans les limites des valeurs trouvées pour la dénaturation d'autres protéines.

(1) *Arch. Sc. Physiol.*, 1, 1947, p. 151.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Métabolisme du carbone dans la chimioautotrophie. Cycle d'assimilation de l'anhydride carbonique.* Note de

MM. **Gérard Milhaud**, **Jean-Paul Aubert** et Mlle **Jacqueline Millet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le schéma de fixation de l'anhydride carbonique dans la chimioautotrophie est identique à celui de l'assimilation chlorophyllienne comme le démontre la répartition de la radioactivité dans les atomes de carbone des composés formés par *Thiobacillus denitrificans* après une courte exposition au $^{14}CO_2$. La nature cyclique de ce schéma est également établie.

Nous avons montré précédemment (1) que l'acide 3-phospho-glycérique est le premier produit stable de l'assimilation de l'anhydride carbonique dans l'autotrophie et établi la présence simultanée de ribulose-di-phosphate, de sédoheptulose-phosphate et de fructose-6-phosphate.

Pour déduire le mécanisme d'incorporation du CO_2, nous avons analysé la radioactivité de chacun des atomes de carbone de l'acide-3-P-glycérique, du

fructose-6-P, du sédoheptulose-P et du ribulose-di-P. D'autre part, nous avons étudié l'influence de la concentration en CO_2 et celle du pouvoir réducteur sur l'importance relative de ces différents intermédiaires.

Techniques. — Les techniques de culture de *Thiobacillus denitrificans,* d'incubation en présence de $^{14}CO_2$ et d'isolement des composés intermédiaires formés ont été décrites précédemment [1].

L'acide glycérique est dégradé selon la méthode à l'acide périodique [2]. La radioactivité du fructose est déterminée en combinant les résultats de l'oxydation à l'acide périodique [3], de l'oxydation au périodate de la phénylosazone [4] et de la fermentation alcoolique. Le ribulose et le sédoheptulose sont oxydés à l'acide périodique et leurs phénylosazones au périodate. Ces deux oxydations suffisent à l'analyse du ribulose. Pour le sédoheptulose, le carbone 4 est obtenu par oxydation à l'acide périodique du sédoheptulosane [5]. La dialdéhyde résultante est oxydée au brome en diacide [5] dont le sel de calcium est pyrolysé à 500°C, ce qui permet d'analyser la radioactivité du carbone 5.

Résultats. — A. *Répartition de la radioactivité.* — Le tableau ci-dessous rapporte les diverses analyses correspondant à un temps d'incubation de 10 s en présence de $^{14}CO_2$.

Les résultats sont exprimés en pour-cent de la radioactivité totale incorporée dans les composés.

Acide 3-P-*glycérique.*		*Fructose*-6-P.		*Sédoheptulose*-P.		*Ribulose-di*-P.	
C_1	94	C_1	1	C_1	0	C_1	10
C_2	4	C_2	1	C_2	0	C_2	10
C_3	2	C_3	49	C_3	32	C_3	80
		C_4	47	C_4	29	C_4	0
		C_5	1	C_5	39	C_5	0
		C_6	1	C_6	0		
				C_7	0		

B. *Influence de la concentration en anhydride carbonique.* — Nous avons fait varier brusquement la concentration en CO_2, en centrifugeant des bactéries préalablement exposées au $^{14}CO_2$ et en les remettant en suspension dans le milieu habituel dépourvu de CO_2. L'analyse cinétique de la radioactivité incorporée dans l'acide 3-P-glycérique et le ribulose-di-P est rapportée sur la figure 1.

C. *Influence du pouvoir réducteur.* — De la même manière on peut supprimer le pouvoir réducteur en centrifugeant les bactéries puis en les remettant en suspension dans le milieu habituel contenant du $^{14}CO_2$ mais dépourvu de thiosulfate et de nitrate. L'analyse cinétique de la radioactivité incorporée dans l'acide 3-P-glycérique (APG) et le ribulose-di-P (RDP) est rapportée sur la figure 2.

Discussion. — Après 10 s d'exposition au $^{14}CO_2$, le marquage des corps phosphorylés étudiés est suffisamment différencié pour qu'il soit permis de proposer un schéma de formation de ces composés. Le marquage de l'acide-3-

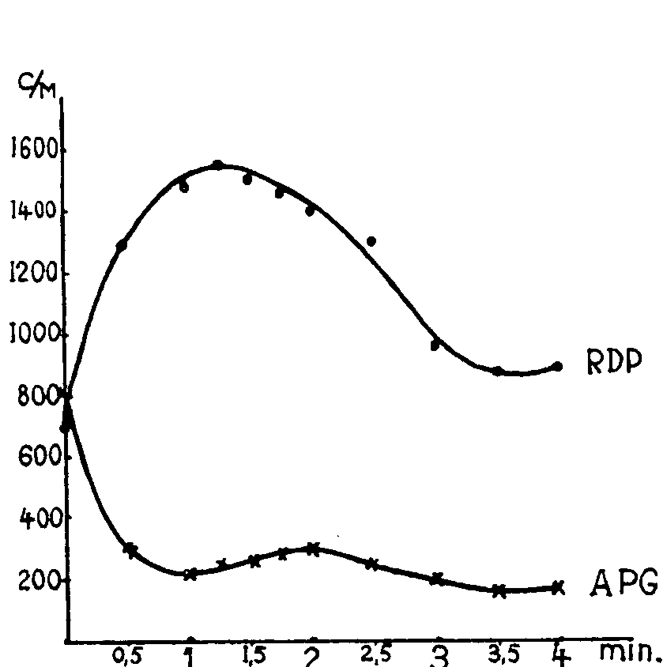


Fig. 1.

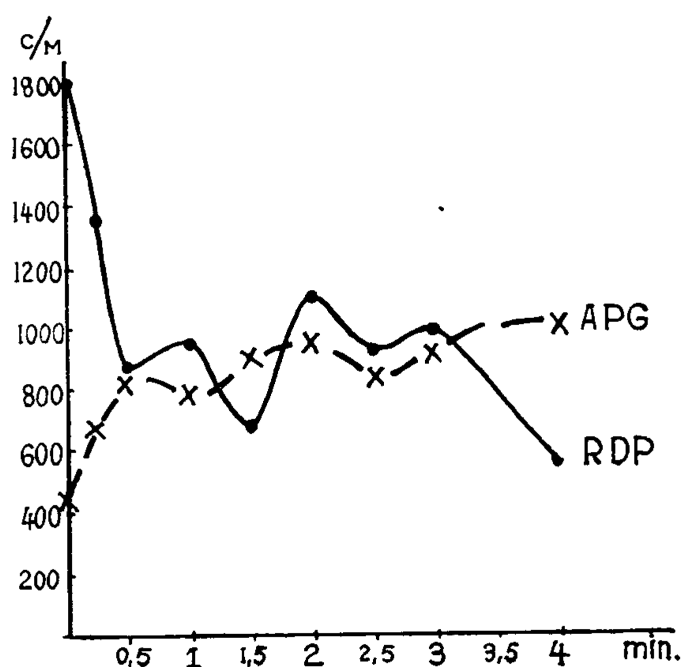


Fig. 2.

P-glycérique dans le seul groupe carboxylique s'accorde avec l'hypothèse d'une carboxylation hydroclastique du ribulose-di-P sous l'effet de la carboxydismutase [6].

Le fructose-6-P, dont les carbones 3 et 4 contiennent chacun la moitié de la radioactivité totale du composé, se formerait par condensation de deux fragments en C_3 provenant de l'acide 3-P-glycérique.

On sait d'autre part que la transcétolase [7], [8] réalise les réactions :

(I) fructose-6-P + glycéraldéhyde-3-P- $\rightleftharpoons$ érythrose-4-P + ribulose-5-P,

(II) sédoheptulose-7-P + glycéraldéhyde-3-P $\rightleftharpoons$ ribose-5-P + ribulose-5-P

et que la transaldolase [9] réalise

(III) fructose-6-P + érythrose-4-P $\rightleftharpoons$ sédoheptulose-7-P + glycéraldéhyde-3-P

En partant d'un fructose-6-P du type $C{-}C{-}C^*{-}C^*{-}C{-}C{-}P$ et du glycéraldéhyde-3-P du type $C^*{-}C{-}C{-}P$, le marquage dans les divers composés est réparti de la façon suivante selon les équations ci-dessus :

(I) $$C{-}C{-}C^*{-}C^*{-}C{-}C{-}P + C^*{-}C{-}C{-}P \rightleftharpoons C^*{-}C^*{-}C{-}C{-}P + C{-}C{-}C^*{-}C{-}C{-}P,$$

(III) $$C{-}C{-}C^*{-}C^*{-}C{-}C{-}P + C^*{-}C^*{-}C{-}C{-}P \rightleftharpoons C{-}C{-}C^*{-}C^*{-}C^*{-}C{-}C{-}P + C^*{-}C{-}C{-}P,$$

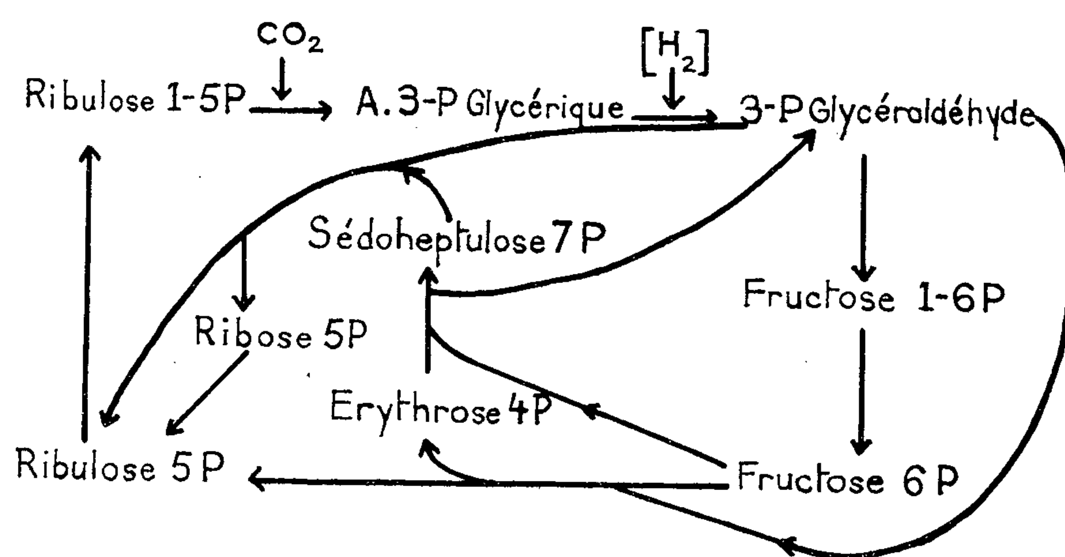
(II) $$C{-}C{-}C^*{-}C^*{-}C^*{-}C{-}C{-}P + C^*{-}C{-}C{-}P \rightleftharpoons C^*{-}C^*{-}C^*{-}C{-}C{-}P + C{-}C{-}C^*{-}C{-}C{-}P,$$

de sorte que le sédoheptulose-7-P formé selon (III) sera du type

C—C—C*—C*—C*—C—C—P et que le ribulose-di-P provenant du ribulose-5-P formé selon les équations (I) et (II) du type P—C*—C*—C***—C—C—P. Les résultats expérimentaux s'accordent parfaitement avec ce mode de marquage.

Enfin l'expérience rapportée sur la figure 1 montre que lorsqu'on supprime le CO_2, l'acide-3P-glycérique diminue, tandis que le ribulose-di-P s'accumule. On voit aussi sur la figure 2 qu'à la suppression du pouvoir réducteur correspond aussitôt une accumulation de l'acide-3-P-glycérique et une diminution du ribulose-di-P. Ceci démontre l'existence d'un cycle reliant le ribulose di-P à l'acide-3-P-glycérique.

Conclusion — Tous ces résultats s'accordent avec le cycle suivant :



Ce schéma qui fut proposé par M. Calvin [10] pour expliquer le mécanisme d'assimilation du CO_2 dans la photosynthèse est donc plus général puisqu'il explique aussi l'assimilation du CO_2 dans la chimioautotrophie.

(1) J. P. Aubert, G. Milhaud et J. Millet, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2059.
(2) J. A. Bassham, A. A. Benson et M. Calvin, *J. Biol. Chem.*, 185, 1950, p. 781.
(3) Y. Khouvine et G. Arragon, *Bull. Soc. Chim.*, 8, 1941, p. 676.
(4) Y. J. Topper et A. B. Hastings, *J. Biol. Chem.*, 179, 1949, p. 1255.
(5) W. T. Haskins, R. M. Hann et C. S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2198.
(6) J. R. Quayle, R. C. Fuller, A. A. Benson et M. Calvin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3610.
(7) B. L. Horecker et P. Z. Smyrniotis, *Methods in Enzymology*, 1, 1955, p. 371. Acad. Press New-York.
(8) G. de la Haba et E. Racker, *Ibid.*, p. 375.
(9) B. L. Horecker et P. Z. Smyrniotis, *Ibid.*, p. 381.
(10) *Conférences et Rapports du IIIe Congrès international Biochimie. Vaillant-Carmande*, Liège, 1956, p. 211.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Incorporation du ^{32}P dans les acides nucléiques de l'homogénat et des mitochondries de l'épithélioma atypique du Rat.* Note de MM. **Kunio Yagi**, **Serge Tonus** et Mme **Yvonne Khouvine**, présentée par M. Jacques Duclaux.

L'incorporation du ^{32}P dans les acides nucléiques de l'épithélioma se fait pendant la respiration et la glycolyse anaérobie et aérobie de l'homogénat et des mitochondries. Dans les expériences de respiration, les activités spécifiques sont plus élevées que dans celles de glycolyse. Discussion de l'interaction entre l'incorporation du ^{32}P et les réactions produisant de l'énergie.

Nous avons déjà montré que ^{32}P est incorporé dans les acides nucléiques des coupes de tissu vivant de l'épithélioma atypique du Rat, en présence de glucose et en aérobiose. Le dinitrophénol inhibe cette incorporation [1]. Ces faits laissaient croire que l'incorporation du ^{32}P était liée aux phosphorylations oxydatives. Nous avons cherché, depuis, à mettre en évidence le rôle des phosphorylations dans l'homogénat et les mitochondries de ce tissu cancéreux et nous donnons nos premiers résultats.

On prélève rapidement les tumeurs et on les refroidit immédiatement dans de la glace pilée. On sépare, aussi bien que possible, le tissu nécrosé du tissu cancéreux vivant. On broie ce dernier avec une solution de saccharose 0,25 M, à froid, dans l'homogénéiseur de Potter et l'on sépare les particules par centrifugations fractionnées, selon Schneider et Hogeboom. Nous avons utilisé l'homogénat total et les particules qui sédimentent à 8500 g (fraction de mitochondries). Nous avons étudié, parallèlement, la respiration et la glycolyse anaérobie et aérobie avec le dispositif de Warburg et l'incorporation du ^{32}P dans les acides nucléiques, à 37°C, en respiration et en glycolyse anaérobie et aérobie.

Les milieux utilisés ont la composition suivante :

1° *Pour la glycolyse :* 25 cm³ de solution de CO_3NaH à pH 7,4 contenant 3.10^{-2} M de glucose, 4.10^{-3} M d'hexosediphosphate, 5.10^{-4} M de diphosphopyridine nucléotide, 1.10^{-2} M de Cl_2Mg, 7.10^{-4} M d'ATP, $2,5.10^{-2}$ M de ClK, $2,5.10^{-2}$ M de FNa, 4.10^{-2} M de nicotinamide et $1,5.10^{-3}$ M de CNK. A ce milieu, on ajoute l'homogénat (20 mg d'azote environ) ou les mitochondries (10 mg d'azote environ).

2° *Pour la respiration :* 25 cm³ de tampon « TRIS » (trihydroxyméthylaminométhane) à pH 7,4 contenant 5.10^{-2} M de succinate de potassium, 1.10^{-5} M de cytochrome *c*, 1.10^{-2} M de Cl_2Mg, 7.10^{-4} M d'ATP, $2,5.10^{-2}$ M de ClQ et $2,5.10^{-2}$ M de FNa. A ce milieu, on ajoute l'homogénat ou les mitochondries, comme ci-dessus.

Pour les expériences d'incorporation, nous ajoutons, dans chaque fiole 250 μC de ^{32}P, sous forme de $^{32}PO_4H_3$, sans entraîneur, provenant du Commissariat

à l'Énergie atomique. On laisse 1 h à 37°C, en agitant. Pour les expériences dans les fioles de Warburg, nous prenons 2,5 cm³ des milieux 1° et 2°.

Après l'incubation, on ajoute un volume égal d'acide trichloracétique à 10 %, froid et on lave le précipité sept fois à 0°C. On délipide et l'on extrait les acides nucléiques par ClNa à 10 %, 1 h à 100°C. On précipite à pH 2 et l'on purifie par cinq à six redissolutions successives en reprécipitations à pH 2. On transforme les acides ribonucléiques (ARN) en nucléotides, quand ils sont en présence d'acides désoxyribonucléiques (ADN). On précipite les ADN et l'on évapore pour obtenir les ribonucléotides. On mesure la radioactivité avec un compteur de Geiger-Muller, type Mesco. On dose le phosphore par la méthode de Briggs, modifiée par Machebœuf-Delsal ([2]). Nos résultats sont résumés dans le tableau suivant. Ils sont exprimés en coups/mn/μgP et en activités spécifiques par molécule-gramme ou demi-atome-gramme de gaz, rapportées à 1 mg d'azote.

		Glycolyse.					
		Anaérobie.		Aérobie.		Respiration.	
Fraction cellulaire.	Acide nucléique.	Cps.	Cps./G.	Cps.	Cps./G.	Cps.	Cps./R.
Homogénat	ARN	41,2	1,7	36,0	1,4	46,0	0,4
	ADN	2,9	0,1	1,6	0,06	2,7	0,03
Mitochondries	ARN	245,0	19,7	165,0	23,1	366,0	1,3

Cps., coups/mn/μgP.
Cps./G, Cps./mol CO_2 dégagé/h/mg N.
Cps./R, Cps./1/2 atome O absorbé/h/mg N.

Le tableau montre que l'incorporation est plus grande dans les ARN que dans les ADN, qu'elle est plus grande dans les ARN des mitochondries que dans ceux de l'homogénat et qu'elle est également plus grande dans les expériences de respiration que dans celles de glycolyse.

La glycolyse de la fraction des mitochondries n'est pas négligeable. Cette glycolyse tient-elle à la présence d'une faible quantité de liquide surnageant ou à la nature des mitochondries de l'épithélioma ?

Pour interpréter nos résultats, nous devons nous rappeler que l'action du dinitrophénol ([4]) et la polymérisation enzymatique de l'adénosine diphosphate ([3]) semblent démontrer que l'incorporation du ^{32}P est déterminée par la présence de liaisons phosphorées riches en énergie. Donc, si l'on suppose : 1° que la synthèse des liaisons riches en énergie est un facteur limitant; 2° que les rapports entre les synthèses de ces liaisons et les processus métaboliques sont les mêmes que dans le foie normal où les rapports P/O sont 2 et 3° que les processus métaboliques de glycolyse anaérobie et aérobie sont semblables, alors, les rapports Cps/G et Cps/R, calculés dans le tableau ci-dessus, devraient être les mêmes. Or, ils sont différents. L'incorporation est plus

faible dans la respiration que dans la glycolyse et, en glycolyse anaérobie, elle est à peu près la même qu'en glycolyse aérobie dans chacun des échantillons.

Ces résultats peuvent s'expliquer par des rapports P/O faibles, comme dans le sarcome de Jansen ([4]), par exemple, ou bien par des processus métaboliques différents.

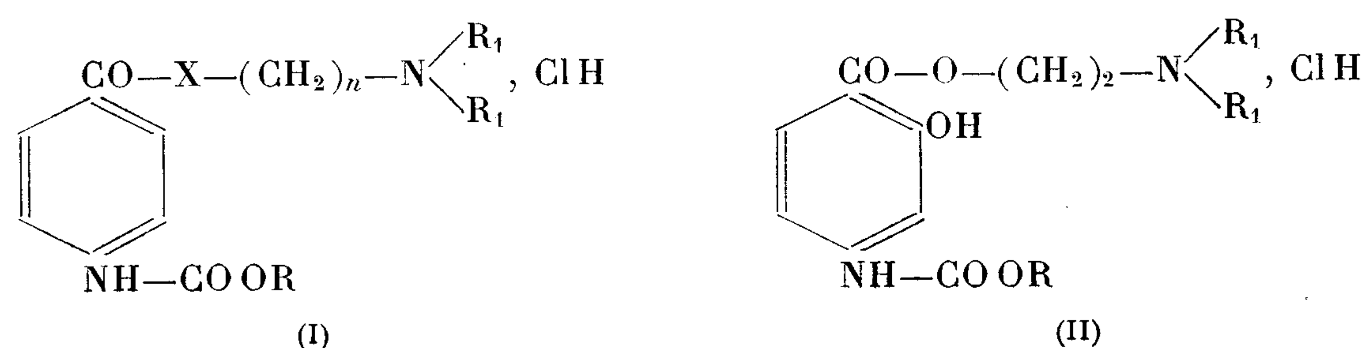
Nous étudions, actuellement, ces processus ainsi que l'incorporation du ^{32}P par les noyaux et le liquide surnageant du tissu vivant de l'épithélioma atypique du Rat.

([1]) Y. Khouvine et M. Mortreuil, *C. R. Soc. Biol.*, **148**, 1954, p. 1534.
([2]) M. Macheboeuf et J. Delsal, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **25**, 1943, p. 116.
([3]) M. Grunberg-Manago, P. J. Ortiz et S. Ochoa, *Biochim. Biophys. Acta*, **122**, 1955, p. 907.
([4]) H. G. William-Asham et E. P. Kennedy, *Canc. Res.*, **12**, 1952, p. 415.

PHARMACOLOGIE. — *Constitution chimique et activité anesthésique locale.* Note (*) de MM. **René Giudicelli, Pierre Chabrier** et **Henry Najer**, présentée par M. Marcel Delépine.

Comme dans le cas des dérivés de l'acide *p*-aminobenzoïque (P. A. B.) précédemment étudiés (type I), la carbamoylation des dérivés de l'acide *p*-aminosalicylique (P.A.S.) exalte l'action anesthésique locale de surface. L'hydroxyle phénolique en —2 n'influence pas profondément cette propriété mais diminue constamment la toxicité.

Nous avons précédemment décrit ([1]), ([2]), ([3]) la préparation et les propriétés anesthésiques locales de surface de divers dérivés carbamoylés de l'acide para-aminobenzoïque, de formule générale (I)



dans laquelle

X=—O—, —NH—;

$-N\langle^{R_1}_{R_1}$ = diéthylamino, dibutylamino, morpholino;

R, alcoyle contenant 1 à 8 atomes de carbone, ou aralcoyle;

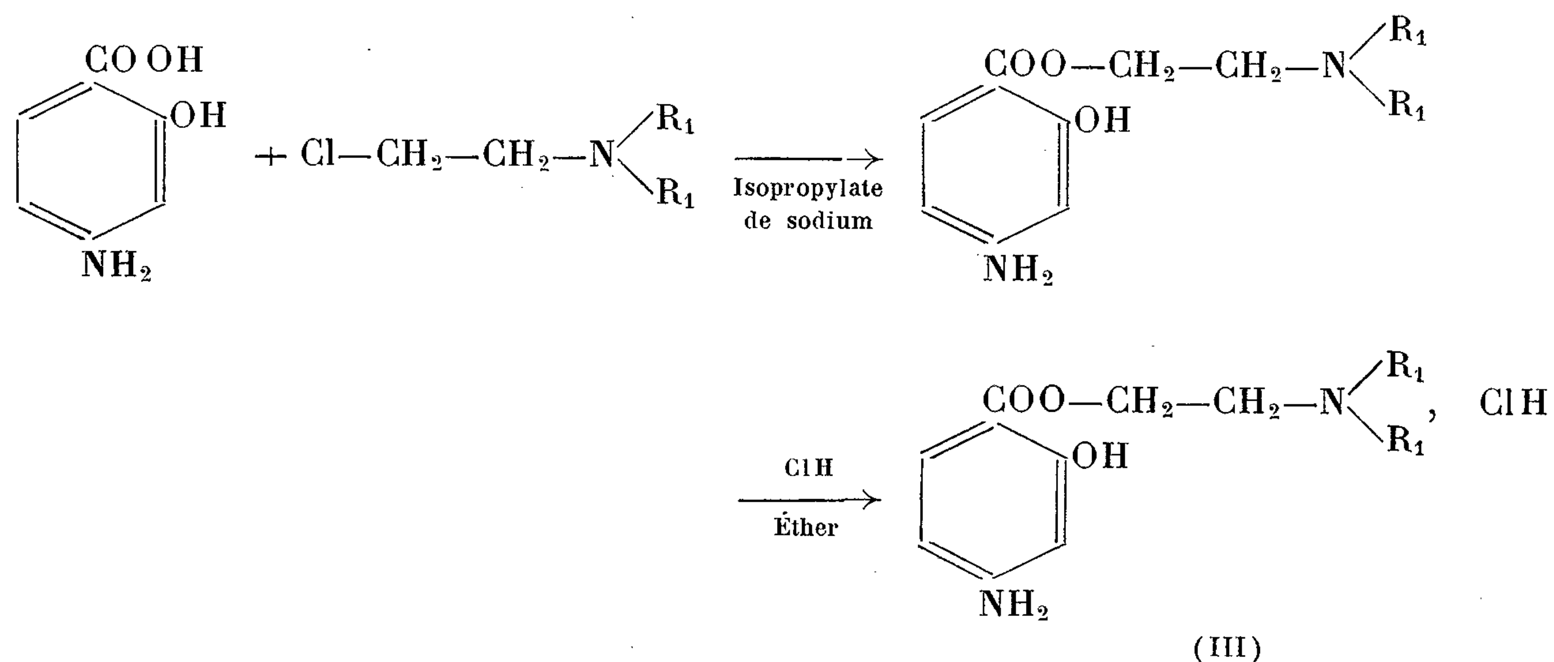
n, 2 ou 3.

Dans le présent travail, nous étudions les dérivés de l'acide para-amino-salicylique de formule générale (II) dans laquelle :

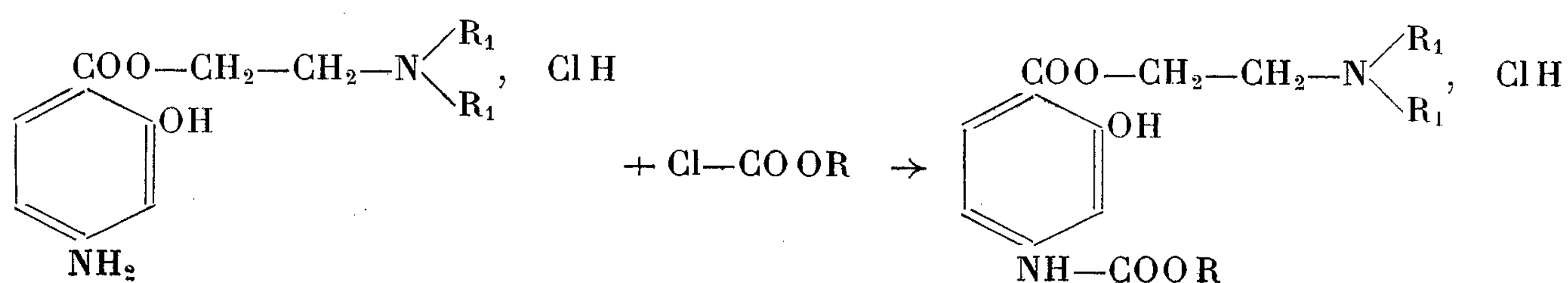
$-N\langle^{R_1}_{R_1}$ = diéthylamino ou morpholino; R, alcoyle contenant 1 à 10 atomes de carbone.

La synthèse des chlorhydrates des (carboalcoxy-amino)-4 hydroxy-2 benzoates de tertioaminoéthyle (II) s'effectue en deux étapes :

1° Préparation des chlorhydrates de amino-4 hydroxy-2 benzoates de β-tertioaminoéthyle (III) selon la méthode de Grimme et Schmitz ([4]), en faisant agir, dans un premier temps, le chlorure de tertioaminoéthyle sur l'acide amino-4 hydroxy-2 benzoïque dissous dans l'alcool isopropylique en présence d'isopropylate de sodium et, dans un second temps, en dissolvant l'ester basique ainsi obtenu dans l'éther anhydre et en faisant passer dans cette solution un courant d'acide chlorhydrique gazeux.

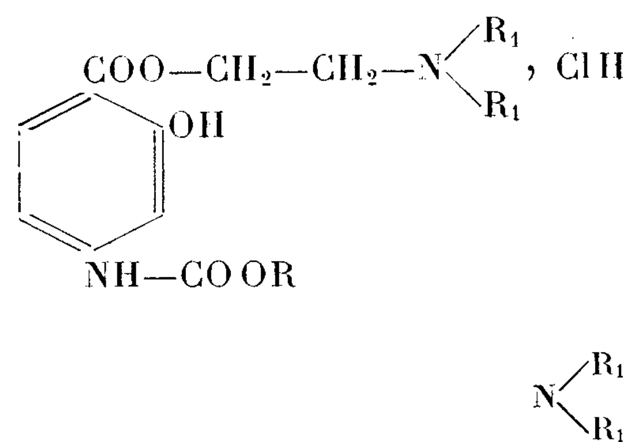


2° Carbamoylation des chlorhydrates d'amino-4 hydroxy-2 benzoates de tertioaminoéthyle par action d'un chloroformiate d'alcoyle ou d'aralcoyle en milieu aqueux.



Le tableau ci-dessous indique, pour chacun des composés nouveaux préparés : le point de fusion; la toxicité (DL 50) ou dose léthale 50 % par voie intraveineuse chez la souris blanche; l'activité anesthésique locale de surface

mesurée par la méthode de Régnier ([5]) et exprimée comparativement à celle du chlorhydrate de cocaïne considérée comme égale à 1.



	$N\langle^{R_1}_{R_1}$					
	Diéthylamino.			Morpholino.		
R.	F (*) (°C).	DL 50 (**).	Activité.	F (*) (°C).	DL 50 (**).	Activité.
CH_3	216	0,057	< 0,1	251	0,18	<0,1
C_2H_5	160	0,04	1,5	210	0,125	0,1
C_3H_7n	163	0,035	5	196	0,075	0,1
C_4H_9n	173	0,0225	5	190	0,0575	1
$C_5H_{11}n$	152	0,0175	7,5	192	0,04	3
$C_6H_{13}n$	152	0,015	8	192	Solubilité insuffisante	Solubilité insuffisante
$C_7H_{15}n$	144	0,015	10	196	»	»
$C_8H_{17}n$	130	0,01	0,2	–	–	–
$C_{10}H_{21}n$	125	0,035	<0,2	–	–	–
$C_6H_5—CH_2$	196	0,0375	1	219	Solubilité insuffisante	Solubilité insuffisante
Chlorhydrates de amino-4 hydroxy-2 benzoates de tertio-aminoéthyle (formule III)	154	0,085	0,2-0,3	259	0,21	<0,02

(*) Point de fusion (en °C) instantanée pris au bloc Maquenne.
(**) Déterminée, chez la souris blanche, par la méthode Kaerber et Behrens, et exprimée en gramme par kilogramme.

Si l'on compare ces résultats à ceux que nous avons précédemment obtenus avec les dérivés correspondants de l'acide para-aminobenzoïque ([1]), ([2]), ([3]) on observe que :

1° La carbamoylation exalte le plus souvent, ici encore, l'activité anesthésique locale de surface des chlorhydrates de amino-4.hydroxy-2 benzoates de tertioaminoéthyle, eux-mêmes doués déjà de cette propriété.

2° L'activité croît progressivement à mesure qu'augmente le nombre d'atomes de carbone du radical R. Elle passe par un maximum dans le cas des

dérivés diéthylamino lorsque ce nombre est égal à 7 puis diminue très rapidement lorsque R continue à croître, comme on l'avait déjà observé dans le cas des dérivés carbamoylés de la procaïne. De plus pour $R = C_7H_{15}$ l'activité des dérivés de l'acide *p*-amino salicylique (P. A. S.) est du même ordre de grandeur que celle des dérivés de l'acide *p*-amino benzoïque (P. A. B.). Il n'est pas possible de conclure en ce qui concerne les dérivés morpholino, ceux-ci étant trop peu solubles dans l'eau lorsque le nombre d'atomes de carbone de R est supérieur à 5.

3° La nature de $-N\langle^{R_1}_{R_1}$ exerce, dans le cas des dérivés du P. A. S. une influence du même sens que pour les dérivés du P. A. B.; les dérivés morpholino sont moins actifs que les dérivés diéthylamino.

4° A radical $N\langle^{R_1}_{R_1}$ identique, les dérivés du P. A. S. possèdent, pour une même valeur de R, une activité peu différente de celle des dérivés du P. A. B. mais les dérivés du P. A. S. se caractérisent par une toxicité nettement plus faible que celle des dérivés correspondants du P. A. B.

En conclusion, la présence d'une fonction phénol en ortho par rapport à la fonction esther n'affecte pas profondément, dans les séries étudiées, l'activité anesthésique locale de surface mais abaisse la toxicité.

(*) Séance du 25 juin 1956.
(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1440.
(2) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1884.
(3) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 1189.
(4) *Ber.*, 84, 1951, p. 734.
(5) *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 558 et *Thèse doctorat Médecine*, Paris, 1929.

MICROBIOLOGIE. — *Acide pantothénique et immunité antistaphylococcique.*

Note de M. **Rémy Richou**, présentée par M. Gaston Ramon.

Dès l'avènement de la sérothérapie, de nombreuses tentatives ont été effectuées, dans le but d'augmenter ou de faire remonter le titre antitoxique des sérums. Rappelons les expériences anciennes de Salomonsen et Madsen avec la pilocarpine; celles de Walbum avec les injections intraveineuses de sels métalliques, tel le chlorure de manganèse; de Penfeld avec les réinjections d'hématies de cheval hyperimmunisé, de Sordelli et Renaux avec des doses énormes d'antigène, etc. Toutes sont restées négatives.

Toujours dans le même but, de nouveaux produits ont été essayés depuis par de nombreux chercheurs, mais sans plus de succès.

Au cours de ces dernières années C. Tripodo [1], Ludovici [2], J. Meyer, J. Malgras et J. Ponnelle [3], etc. ont attiré l'attention sur l'importance de l'acide pantothénique dans la production des anticorps.

Tout récemment, J. Meyer, J. Malgras et J. Ponnelle [4] constataient que l'injection associée de vitamine B_5 et de vaccin T. A. B. si elle n'augmentait pas sensiblement la production d'anticorps, par contre prolongeait et stabilisait considérablement le taux des anticorps spécifiques dans l'organisme immunisé, confirmant ainsi les travaux de G. Ginuschi et collaborateurs [5] qui ont montré que la déficience d'un organisme en acide pantothénique diminue nettement sa faculté de former des anticorps (hémagglutinines, agglutinines bactériennes, etc.).

Pour notre part, nous avons étudié l'influence de l'acide pantothénique sur la production de l'antitoxine staphylococcique chez des lapins dépourvus d'immunité antistaphylococcique naturelle.

Dans un premier essai, six lapins d'un poids moyen de 2 kg, ont reçu, à 5 jours d'intervalle, 1, 2 et 4 cm^3 d'une anatoxine staphylococcique titrant 10 unités antigènes au centimètre cube. Six autres lapins ont été immunisés dans les mêmes conditions, mais ont reçu en outre, au cours de l'immunisation, 12 injections de chacune 10 mg de pantothénate de calcium.

Le titrage de l'antitoxine staphylococcique, effectué 7 jours après la dernière injection d'anatoxine, dans le mélange des sérums de chaque série de lapins, a donné les résultats suivants :

Lapins ayant reçu l'anatoxine seule : + 7 — 10 unités.

Lapins ayant reçu anatoxine + pantothénate : 10 unités,

c'est-à-dire des *chiffres équivalents*, si l'on tient compte des différences individuelles sur lesquelles nous avons, avec G. Ramon, attiré maintes fois l'attention.

Dans un deuxième essai, nous avons non seulement étudié le degré d'immunité obtenue chez des lapins recevant l'anatoxine staphylococcique seule ou associée au pantothénate de calcium, mais aussi la rapidité d'apparition, la durée de cette immunité et l'influence d'une injection de rappel d'anatoxine.

Six lapins ont reçu, à 5 jours d'intervalle, 0,5, 1 et 1,5 cm^3 d'une anatoxine staphylococcique, choisie pour son faible pouvoir immunisant et titrant 5 unités antigènes au centimètre cube. Douze autres lapins ont été immunisés dans les mêmes conditions, mais ont reçu, en outre, au cours de l'immunisation, 12 injections de pantothénate de calcium, de telle façon que six d'entre eux reçoivent à chaque injection, 5 mg et les six autres 10 mg de pantothénate par kilogramme de poids vif. Tous les animaux ont été saignés 5 jours après la deuxième injection, 7, 28 et 67 jours après la troisième et 8 jours après une injection de rappel de 2 cm^3 effectuée

71 jours après la troisième injection. Le titrage de l'antitoxine staphylococcique a été effectué, par la méthode hémolytique, dans le mélange des sérums de chaque série de lapin.

Le tableau ci-dessous rend compte des résultats obtenus :

Mode d'immunisation.	Antitoxine staphylococcique (en unités).				
	1re saignée.	2e saignée.	3e saignée.	4e saignée.	5e saignée.
I. Anatoxine seule.........	+ 1 —2	+ 2 —3	+ 1 —2	+ 1—2	+15 —20
II. Anatoxine + pantothénate (5 mg/kg)........	+ 1 —2	+ 2 —3	+0,5—1	0,5	+10 —15
III. Anatoxine + pantothénate (10 mg/kg)........	+0,5—1	+0,5—1	+0,5—1	+0,2—0,5	+10 —15

Il apparaît, à l'examen de ce tableau, que les injections de pantothénate n'ont — quelle que soit la dose de pantothénate utilisée — nullement favorisé le développement de l'antitoxine staphylococcique. D'autre part, le taux de l'immunité ne s'est pas maintenu plus élevé chez les lapins ayant reçu du pantothénate que chez ceux immunisés avec l'anatoxine staphylococcique seule.

A la suite de l'injection de rappel, les lapins immunisés primitivement avec l'anatoxine seule ont montré une réactivité aussi marquée que ceux ayant bénéficié, en même temps, de l'action du pantothénate.

Les injections de pantothénate se montrent donc incapables, dans les conditions de nos essais, d'agir sur le développement et la stabilisation des antitoxines.

Il est hors de doute que, jusqu'ici, *seules les substances adjuvantes et stimulantes de l'immunité*, mises en évidence par G. Ramon ([6]), en 1925, et ajoutées à l'antigène, *permettent d'obtenir une meilleure immunisation antitoxique en raison des phénomènes inflammatoires qu'elles entraînent au point d'injection de l'antigène.*

Cette méthode immunologique, dite des substances adjuvantes et stimulantes de l'immunité, n'a cessé de se développer depuis trente années, ainsi qu'en témoignent les nombreuses publications qui lui sont consacrées, notamment par G. Ramon et ses collaborateurs ([7]).

([1]) *Boll. Ist. Seroter. Milan*, 29, 1950, p. 461.

([2]) *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 76, 1951, p. 670.

([3]) *Revue d'Immunologie*, 19, 1955, p. 337 et 414.

([4]) *Revue d'Immunologie*, 20, 1956, p. 55.

([5]) G. Ginuschi, A. Pidereza, I. Sucro et F. Sonce, *Exp. Med. and Surgery*, New-York, 12, 1954, p. 430.

([6]) *Bull. Soc. Centr. Méd. Vétér.*, **101**, 1925, p. 348.

([7]) *Voir*, par exemple, G. Ramon, E. Lemétayer et R. Richou, *Revue d'Immunologie*, **3**, 1937, p. 202; G. Ramon, *Bull. Acad. Vétér.*, **15**, 1942, p. 29; 1955, nº **8**, p. 337.

A 15 h 35 l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Après discussion, l'Académie des sciences adopte les suggestions suivantes du Comité consultatif du Langage scientifique :

1. L'expression « exemple contraire » doit être utilisé en mathématique notamment au lieu de « contre-exemple » traduction erronée du terme « gegenbeispiel » pour désigner un exemple choisi afin de montrer que l'affirmation contenue dans une proposition générale est inexacte.

2. L'emploi des termes « programmer », « programmation », utilisés dans la préparation des expériences ou calculs mécaniques est déconseillé.

3. Le verbe « positionner » et ses dérivés utilisés pour préciser les conditions de certains réglages ne doivent pas être acceptés.

4. L'introduction du mot « automation » est désaprouvée. On doit suivant le cas utiliser les termes « automatique » ou « automatisation ».

5. L'emploi du terme « cybernétique » doit être limité à la science des mécanismes régulateurs et servomécanismes, tandis que « télétechnique » comprendrait tout ce qui relève de la technique des télécommunications et de la théorie de l'information.

6. Le terme « occurrence » ne doit pas être utilisé en français avec le sens anglais de « trouvaille ».

7. Le sens des termes « radiation » et « rayonnement » doit être distingué : la radiation désignant l'action d'émettre le rayonnement. Toutefois on pourra continuer de désigner en métrologie par le terme de radiation un rayonnement d'une largeur spectrale très étroite.

8. Le terme « corrodabilité » désigne la qualité de ce qui subit la corrosion, la « corrosiveté » étant la qualité de l'agent de corrosion.

9 L'emploi en chimie générale et en chimie analytique des termes « complexer », « complexage », « complexion », « complexation », « décomplexation » est accepté.

10. Le comité recommande l'emploi de l'expression « charriage sur relief » pour équivalent de « relief-überschiebung » signifiant « charriage sur une surface pourvue de relief ou antérieurement sculptée par l'érosion ».

11. Le terme « orogène » ne doit pas être utilisé avec le sens de « région où se produisent des phénomènes conduisant à la formation ultérieure de chaînes de montagnes ». On doit dire suivant le cas soit « zone orogénique », soit « édifice orogénique ».

12. L'introduction du terme « tectogène » transposition du mot allemand « tektogen » est écartée.

13. Le comité décide de conserver l'orthographe acceptée en français avec un *h* du mot thalweg (Talweg en allemand).

14. Le comité recommande pour équivalent en génétique de « back-cross » le mot « rétrocroisement ».

15. Le mot « stress » utilisé en physiologie doit être remplacé par « agression » qui est son sens exact.

16. Afin d'éviter des confusions, le comité décide d'orthographier avec un double *t* le mot « ratte », femelle du rat.

17. L'emploi du terme « collecteur » pour désigner une personne qui ramasse ou rassemble avec discernement en vue de collections ou d'études scientifiques est accepté.

18. Le comité rappelle que la soudure entre l'*o* et le *e* dans la double lettre œ est une obligation malgré la non-existence de ce caractère sur certaines machines à écrire. La liaison des lettres æ et œ dans les noms scientifiques latins est une obligation.

La séance est levée à 16 h 10 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1956.

Université de Paris. Les Conférences du Palais de la Découverte. Série A, n° 220 : *Pierre Curie dans son laboratoire*, par Albert Laborde, n° 221 : *Les bases physiologiques de la conscience*, par André Soulairac, Paris, 1956; 2 fasc. 18,5 cm.

Actualités scientifiques et industrielles, 1942. Expéditions polaires françaises. Émissions Paul-Émile Victor. VIII. *Les Thécamœbiens de l'Eqe* (Groenland), par L. Decloître. Paris, Hermann, 1956; 1 vol. 25 cm.

Expéditions polaires françaises. Mission Paul-Émile Victor. *Terre Adélie-Groendland*, 1947-1955. *Rapports d'activités*. Paris, Arthaud, 1956; 1 fasc. 27 cm.

— Id. Expéditions arctiques. *Résultats techniques*, n° G. 1. *Groenland*, 1948-1953. *Transports par téléphérique*, par Robert Chauchon, n° G. III. *Terre Adélie*, 1950-1952. *Constructions*, par Yves Vallette, Jacques Dubois. *Résultats scientifiques*, n° NS. III.3. *Étalonnage des gravimètres sur les bases pendulaires européennes. Base française Paris-Toulouse*, par Jean Martin. 2e édition. Paris, 1955; 3 fasc. 26,5 cm.

— Id. *Résultats scientifiques*, n° S. II.4. *Terre Adélie*, 1952. *Éléments d'étude de la glace de mer dans l'archipel de Pointe Géologie*, par Jean Rivolier, Jackie Duhamel, 1956; n° S. V. *Les observation météorologiques de Pointe Géologie en Terre Adélie*, 66° 40′ S-140° 01′ E. *Altitude* 14 m. *Conditions atmosphériques en surface et en altitude du* 18 *février au* 30 *décembre* 1952. *Relevés quotidiens et moyennes*, par Georges Lépineux, 1955, n° N. V. *Les observations météorologiques de la Station française du Groenland*, 70° 55′ 03″ N-40° 38′ 22″ W. *Altitude* 2 993 m. *Conditions atmosphériques en surface du* 21 *juin* 1950 *au* 15 *août* 1951. Fasc. I. *Relevés quotidiens*, Paris, 1956; 3 fasc. 31 cm.

Froid et altitude dans leurs rapports avec l'alimentation, par Jean Rivolier, in *Annales de la nutrition et de l'alimentation*, vol. IX, n° 3, 1955; 1 fasc. 23,5 cm.

Sur la précision des tables de Damrel pour la correction luni-solaire des mesures gravimétriques, par P. Stahl, in *Annales de l'Université*, deuxième série, n° 5, 1954; 1 feuille 25 cm.

Les températures des eaux de l'Eqe (*Groenland occidental*), par André Cailleux, Gérard Taylor, in *Publication de l'Association internationale d'hydrologie*, Rome; 1 fasc. 26 cm.

Deux chironomides nouveaux du Groendland, par M. Gœtghebuer, in *Bulletin de l'Association philomatique d'Alsace et de Lorraine*. Tome IX, fasc. 3; 1 feuille 21 cm.

La biologie des manchots de l'Antarctique, par William J. P. Sladen, Jean Sapin-Jaloustre, Jean Prévost et François Bourlière, in *Acta XI Congressus internationalis Ornithologici;* 1 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 JUILLET 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie de son Ouvrage intitulé : *Une tentative d'Interprétation causale et non linéaire de la Mécanique ondulatoire* (*la théorie de la double solution*), et d'une plaquette intitulée : *Que sommes-nous, où allons-nous ?*

M. **Maurice Roy** fait hommage à l'Académie de son mémoire intitulé : *Aérothermodynamique fondamentale et notions d'aérothermochimie.*

DÉSIGNATIONS.

M. **Paul Montel** est désigné pour représenter l'Académie à la **Réunion des Mathématiciens d'expression latine**, qui aura lieu à Nice, du 12 au 18 septembre 1957.

CORRESPONDANCE.

M. **Pierre Dangeard**, Correspondant de l'Académie adresse des condoléances à l'occasion de la mort de M. *Auguste Chevalier*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Collection de logique mathématique, Série A, XI, *La Structure algébrique des théories mathématiques*, par L. Henkin.

2° Les grands problèmes des sciences. VI, *La quantification en théorie fonctionnelle des corpuscules*, par Jean-Louis Destouches.

3° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de la Découverte*. Série D, n°s 41 et 42.

4° Bernard H. Chovitz. *A general Formula for ellipsoid-to-ellipsoid mapping*.

5° *A second course of Light*, par A. E. E. Mc Kenzie.

Théorie des fonctions. — *Sur les espaces analytiques holomorphiquement séparables et holomorphiquement convexes*. Note (*) de M. **Reinhold Remmert**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Tout espace analytique holomorphiquement complet admet une réalisation comme sous-ensemble analytique dans un espace numérique C^N (N assez grand). A tout espace analytique X holomorphiquement convexe on peut associer un espace analytique X^* holomorphiquement complet, tel que la théorie des fonctions holomorphes dans X coïncide avec la théorie des fonctions holomorphes dans X^*.

1. Rappelons quelques notions bien connues. Tous les espaces analytiques qu'on considère sont supposés connexes. R(X) désigne l'anneau des fonctions holomorphes dans l'espace analytique X.

Définition 1. — *Soit* X *un espace analytique* [*au sens de H. Cartan* (1)].

a. X *est dit holomorphiquement séparable, si pour deux points* x, $x' \in X$, $x \neq x'$, *il existe toujours une fonction* $f \in R(X)$, *telle que* $f(x) \neq f(x')$.

b. X *est dit* K-*complet, si pour tout point* $x \in X$ *il existe un voisinage* $U(x)$ *et un nombre fini de fonctions* $f_1, \ldots, f_k \in R(X)$, *qui définissent une application holomorphe* $\tau : X \to C^k$, *telle que l'ensemble* $\tau^{-1}(z) \cap U(x)$ *soit discret dans* $U(x)$ *pour tout point* $z \in C^k$.

c. X *est dit holomorphiquement convexe, si l'enveloppe* $\hat{K}$ *de tout compact* $K \subset X$ *est compacte*. [$\hat{K}$ *est l'ensemble des points* $x \in X$ *tels que* $|f(x)| \leqq \sup |f(K)|$ *pour toute fonction* $f \in R(X)$.]

d. X *est dit holomorphiquement complet, si* X *est* K-*complet et holomorphiquement convexe*.

H. Grauert a démontré le théorème suivant (2) :

Théorème. — *Tout espace analytique* K-*complet de dimension* (*complexe*) *n est analytiquement isomorphe à un domaine étalé dans* C^n (*peut-être avec des ramifications intérieures*). *Tout espace analytique holomorphiquement complet est holomorphiquement séparable*.

2. Pour les espaces analytiques holomorphiquement séparables on peut démontrer :

Théorème 1. — *Si* X *est un espace analytique holomorphiquement séparable de dimension n, alors il existe une application* τ *holomorphe et biunivoque de* X *dans* C^{2n+1}.

La démonstration utilise le théorème de Grauert et le lemme suivant : tout espace analytique holomorphiquement séparable est K-complet.

Comme tout point d'un espace analytique X possède un voisinage holomorphiquement séparable, il résulte du théorème 1 :

Pour tout point x d'un espace analytique X *de dimension n il existe un voisinage* U *de x et un ensemble analytique* V *dans un ouvert de* C^{2n+1}, *irréductible en tout point, tel que l'espace analytique* $\tilde{V}$ *associé à* V *soit analytiquement isomorphe à* U.

Une conséquence immédiate du théorème 1 est :

Si X *est une surface de Riemann non compacte et* $\{x_1, x_2, \ldots\}$ *un ensemble dénombrable quelconque de* X *(par exemple dense dans* X*), alors il existe toujours une fonction* $f \in R(X)$, *telle que* $f(x_k) \neq f(x_j)$ *pour* $x_k \neq x_j$.

L'ensemble $\tau(X) \subset C^{2n+1}$ (τ étant l'application du théorème 1) n'est pas en général un ensemble fermé dans C^{2n+1}. Pour que $\tau(X)$ soit fermé, il faut que X soit holomorphiquement convexe et par suite holomorphiquement complet. Dans ce cas on peut démontrer à l'aide du théorème d'approximation de Runge ([3]) :

Théorème 2. — *Si* X *est un espace analytique holomorphiquement complet, alors il existe une application* τ *holomorphe biunivoque et propre de* X *dans un espace* C^N (N *assez grand*).

Comme, pour toute application holomorphe propre d'un espace analytique X dans un espace analytique Y, l'image d'un sous-ensemble analytique dans X est un sous-ensemble analytique dans Y ([4]), il résulte du théorème 2 :

Théorème 2'. — *Si* X *est un espace analytique holomorphiquement complet, alors il existe un sous-ensemble analytique* V *dans un espace* C^N (N *assez grand*), *irréductible en tout point, tel que l'espace analytique* $\tilde{V}$ *associé à* V *soit analytiquement isomorphe à* X.

Par exemple le cercle-unité $\{|z| < 1\}$ admet une réalisation comme surface analytique transcendante dans C^3 (sans singularités).

3. Un espace analytique n'est pas en général holomorphiquement séparable (exemple : tout espace analytique compact). Introduisons la notion de *noyau* d'un espace analytique.

Définition 2. — *Un couple* (X^*, τ) *s'appelle noyau d'un espace analytique* X, *si les conditions suivantes sont remplies :*

1° X^* *est un espace analytique holomorphiquement séparable ;* $\tau : X \to X^*$ *est une application holomorphe et propre de* X *sur* X^*.

2° *l'homomorphisme* $\tau^* : R(X^*) \to R(X)$ *associé à* τ *est un isomorphisme de* $R(X^*)$ *sur* R(X).

Pour tout espace analytique X nous considérons la partition Z définie par la relation d'équivalence suivante : $x, x' \in X$ *sont équivalents, si et seulement si, pour toute fonction* $f \in R(X)$, *on a* $f(x) = f(x')$. Alors on démontre tout d'abord :

THÉORÈME 3. — *Soit* X *un espace analytique. Alors il existe un noyau* (X^*, τ) *de* X, *si et seulement si la partition* Z *est une partition analytique propre de* X *au sens de K. Stein* ([5]). *Dans ce cas* X^* *est isomorphe à l'espace quotient* X/Z *muni d'une manière unique d'une structure analytique complexe;* τ *s'identifie avec l'application canonique de* X *sur* X/Z.

Dans certains cas on peut démontrer l'existence d'un noyau.

THÉORÈME 4. — *Si* X *est une variété analytique complexe holomorphiquement convexe, resp. un espace analytique holomorphiquement convexe de dimension n avec* $k > n - 2$ *fonctions dans* R(X) *analytiquement indépendantes, alors il existe un noyau* (X^*, τ) *de* X. *L'espace* X^* *est un espace analytique holomorphiquement complet, la dimension de* X^* *est le plus grand nombre de fonctions dans* R(X) *analytiquement indépendantes.*

Pour la démonstration du théorème 4 on utilise essentiellement les résultats récents de K. Stein sur les partitions analytiques des espaces analytiques ([5]).

Le théorème 4 reste probablement vrai pour tous les espaces analytiques holomorphiquement convexes, mais dans ce cas on aurait besoin d'une généralisation du théorème principal de Stein.

Tirons quelques conséquences du théorème 4. Il résulte tout de suite du fait que l'application $\tau : X \to X^*$ est propre :

THÉORÈME 5. — *Toute variété analytique complexe (et tout espace analytique avec* $k > n - 2$ *fonctions holomorphes analytiquement indépendantes) holomorphiquement convexe est une réunion dénombrable de compacts.*

De plus on trouve :

THÉORÈME 6. — *Le théorème d'approximation de Weil-Oka est valable pour toutes les variétés analytiques holomorphiquement convexes* ([6]).

Dans un cas très important l'espace X est une « modification » du noyau ([7]).

THÉORÈME 7. — *Tout espace analytique* X *holomorphiquement convexe de dimension n avec n fonctions holomorphes analytiquement indépendantes est une modification propre d'un espace analytique* X^* *holomorphiquement complet. Alors toute fonction méromorphe dans* X *est quotient de deux fonctions holomorphes dans* X.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

([1]) *Séminaire E. N. S.*, 1953-1954, Exp. VI-IX.

([2]) *Math. Ann.*, **129**, 1955, p. 233-259; *voir* aussi : *Séminaire Bourbaki* (mai 1955), Exposé de H. Cartan.

([3]) Pour l'énoncé du théorème de Runge, *voir* H. GRAUERT, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 603, aussi H. GRAUERT, *loc. cit.* ([2]), Satz 6.

([4]) Pour la démonstration de ce théorème *voir* : R. REMMERT, *Holomorphe und meromorphe Abbildungen komplexer Räume*, devant paraître aux *Math. Annalen;* aussi : K. STEIN, *Analytische Abbildungen allgemeiner analytischer Räume*, *Colloque de Topologie de Strabourg* (avril 1954) et R. REMMERT, *Math. Ann.*, **130**, 1956, p. 410-441.

(5) *Analytische Zerlegungen komplexer Räume*, devant paraître aux *Math. Annalen*.

(6) Pour l'énoncé du théorème de Weil-Oka, *voir :* K. STEIN, *Math. Ann.*, **123**, 1951, p. 201-222.

(7) Pour la théorie des modifications, *voir :* H. GRAUERT et R. REMMERT, *Math. Ann.*, **129**, 1955, p. 274-296; aussi R. REMMERT, *Colloque de Topologie de Strabourg* (décembre 1954), Satz 17.

GÉOMÉTRIE. — *Espaces homogènes symétriques harmoniques à groupe semi-simple.* Note de M. **André-Claude Allamigeon**, transmise par M. Joseph Pérès.

Condition nécessaire et suffisante pour qu'un espace homogène symétrique G/H soit harmonique. Si G/H est proprement riemannien, ou si G est semi-simple, l'espace G/H est harmonique si et seulement si le groupe d'isotropie opère transitivement sur toute sphère de rayon non nul.

1. Un espace proprement ou improprement riemannien V_n, est dit harmonique en un point p_0, si l'équation de Laplace admet une solution ne dépendant que de la distance à p_0. Un espace homogène harmonique en un point est harmonique en tout point. Étant donné un système de coordonnées normales en p_0, une condition nécessaire et suffisante pour que V_n soit harmonique est que le discriminant g de la forme fondamentale, relatif à ces coordonnées, ne dépende que de la distance (1).

Soit un espace homogène symétrique G/H, $\mathfrak{g}$ (resp $\mathfrak{h}$) l'algèbre de Lie de G (resp H), σ l'automorphisme involutif de $\mathfrak{g}$, de sous-espaces propres $\mathfrak{h}$ et $\mathfrak{m}$; Y engendre un sous-groupe à un paramètre ($Y\in\mathfrak{m}$), le lieu de ces sous-groupes, sur lequel on choisit pour forme fondamentale la restriction de la forme de Killing, est localement isométrique à G/H. Le système de coordonnées canoniques $x^1, \ldots, x^p, y^1, \ldots, y^n$, est défini par les $(n+p)$ vecteurs $X_1, \ldots, X_p$, $Y_1, \ldots, Y_n$ ($X_i\in\mathfrak{h}$, $Y_\alpha\in\mathfrak{m}$); alors $y^1, \ldots. y^n$ définissent sur G/H un système de coordonnées normales. Soit τ l'élément de volume de G/H, la mesure de Haar de G s'écrit, pour $y=0$, $k\tau\wedge dx^1\wedge\ldots\wedge dx^p$, ce qui nous donne

$$(1)\qquad k\sqrt{g}=\text{dét}\left(\frac{e^{\text{Ad}(Y)}-1}{\text{Ad}\ (Y)}\right)\qquad \left(Y=\sum y^\alpha Y_\alpha\right).$$

Pour $\|Y\|$ assez petit on a

$$\text{Log}(k\sqrt{g})=\sum_{m=1}^{\infty}\alpha_m\,\text{Tr}\,(\text{Ad}^m(Y)),$$

où les α_m sont des constantes non nulles.

Pour que cette expression ne dépende que de $\Omega=\text{Tr}(\text{Ad}^2(Y))$ qui est un polynome homogène de degré 2 en Y, il faut et il suffit que

$$\text{Tr}(\text{Ad}^{2p+1}(Y))=0,\qquad \text{Tr}(\text{Ad}^{2p}(Y))=\lambda_p\Omega^p.$$

Ce qui implique que les valeurs propres de Ad(Y) sont de la forme

$$(2)\qquad \omega_i=k_i\sqrt{\Omega}\qquad (k_i,\ \text{constantes}).$$

THÉORÈME 1. — *Pour qu'un espace homogène symétrique* G/H *soit harmonique, il faut et il suffit que les valeurs propres de* Ad(Y), ($Y \in \mathfrak{m}$), *soient proportionnelles à la racine carrée de la forme de Killing.*

2. Supposons maintenant G *semi-simple*; soient $\tilde{\mathfrak{g}}$ (resp $\tilde{\mathfrak{h}}$) la structure complexe de $\mathfrak{g}$ (resp $\mathfrak{h}$) et $\mathfrak{g}_u$ (resp $\mathfrak{h}_u$) la forme réelle compacte de $\tilde{\mathfrak{g}}$ (resp $\tilde{\mathfrak{h}}$). D'après ([2]), on peut définir $\mathfrak{g}_u/\mathfrak{h}_u$ forme réelle de $\tilde{\mathfrak{g}}/\tilde{\mathfrak{h}}$, l'espace $\mathfrak{m}_u$ correspondant à $\tilde{\mathfrak{m}}$, complexifié de l'espace vectoriel $\mathfrak{m}$. Alors $\mathfrak{g}/\mathfrak{h}$ vérifie la condition (1) si et seulement si $\mathfrak{g}_u/\mathfrak{h}_u$ la vérifie.

Soit donc G_u compact semi-simple; tout $Y \in \mathfrak{m}_u$ appartient alors à une sous-algèbre abélienne maximale de $\mathfrak{m}_u$, soit $\mathfrak{n}(Y)$, de dimension égale au rang λ de l'espace; les différentes algèbres $\mathfrak{n}(Y)$ sont conjuguées entre elles par $\mathrm{Ad}(\mathfrak{h}_u)$ ([3]). Les restrictions des ω_i à $\mathfrak{n}(Y)$ étant des formes linéaires non toutes nulles, et Ω étant définie négative, la condition (2) implique $\lambda = 1$.

Cela posé, en presque tous les points Y d'une sphère de rayon non nul de G/H (G semi-simple, compact ou non) on aura $\dim(\mathrm{Ad}(\mathfrak{h}).Y) = n - 1$, on vérifie aisément (*cf.* § 4) que Ad(H) opère transitivement sur toute la sphère.

THÉORÈME 2. — *Étant donné un espace homogène symétrique* G/H *à* G *semi-simple, une condition nécessaire et suffisante pour qu'il soit harmonique est que son groupe d'isotropie opère transitivement sur toute sphère de rayon non nul.*

3. On sait qu'un espace homogène symétrique irréductible est, soit localement euclidien, soit à groupe semi-simple ([4]); dans le second cas son groupe d'holonomie est irréductible. Ainsi les espaces étudiés ici ne sont autres que les espaces homogènes riemanniens symétriques à groupe d'holonomie irréductible, qui sont harmoniques.

En particulier, d'après ([1]), tout espace harmonique à métrique définie est irréductible ou localement euclidien.

THÉORÈME 3. — *Tout espace homogène symétrique proprement riemannien qui est harmonique admet un groupe d'isotropie opérant transitivement sur les directions.*

4. La détermination des espaces G_u/H_u est facile à partir de la classification de E. Cartan ([5]) G est simple sauf pour l'espace elliptique à trois dimensions. A chacun des espaces compacts correspond un espace G/H_u non compact à métrique définie, et plusieurs espaces G/H à métrique indéfinie. Nous utilisons ici les résultats et les notations de ([2]).

G_u/H_u.	G/H_u.	G/H.
$SU(n)/SU(n-1)\times T_1$	$SU^1(n)/SU(n-1)\times T_1$	$SL(n)/SL(n-1)\times R$
		$SU^i(n)/SU^k(n-1)\times T_1$ $(k=i, i-1)$
$SO(n)/SO(n-1)$	$SO^1(n)/SO(n-1)$	$SO^i(n)/SO^k(n-1)$ $(k=i, i-1)$
$Sp(n)/Sp(n-1)\times Sp(1)$	$Sp^1(n)/Sp(n-1)\times Sp(1)$	$Sp^*(n)/Sp^*(n-1)\times Sp^*(1)$
		$Sp^i(n)/Sp^k(n-1)\times Sp(1)$ $(k=i, i-1)$
$F_4/SO(9)$	$F_4^2/SO(9)$	$F_4^1/SO^4(9)$
		$F_4^2/SO^1(9)$

(1) A. Lichnerowicz, *Bull. Soc. Math. Fr.*, **72**, 1944, p. 146-168.
(2) M. Berger, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2370; **241**, 1955, p. 1696.
(3) E. Cartan, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, **44**, 1927, p. 345.
(4) K. Nomizu, *Amer. J. Math.*, **76**, 1954, p. 56.
(5) *Bull. Soc. Math. Fr.*, **54**, 1926, p. 214; **55**, 1927, p. 114.

THÉORIE DES JEUX. — *Sur une Note de Farquharson.* Note (*)
de MM. **Martin Beale** et **Michael Drazin**, transmise par M. Maurice Fréchet.

De même qu'un jeu numérique peut être prolongé en un jeu de somme nulle, de même un jeu de préférences non numériques peut être prolongé en un « jeu d'ophélimité ».

Soit Q un ensemble donné tel qu'à tout membre $b \in Q$ correspond un ensemble S_b (l'ensemble des « stratégies » dont dispose le « joueur » b); supposons aussi qu'à tout $a \in Q$ correspond une relation binaire (de « préférence ») R_a dans l'espace-produit $X = \prod_{b \in Q} S_b$. Alors Q, R_a, S_b $(a, b \in Q)$ sont, collectivement, dits un *jeu* si, pour un choix quelconque de $a \in Q$ et de x, y, $z \in X$, on a

(1) $x R_a y$ *ou* $y R_a x$ (*ou tous les deux*),

et

(2) $x R_a y$ *et* $y R_a z$ *conjointement entraînent* $x R_a z$.

Dans tout jeu Γ de ce genre, étant donnés $a \in Q$ et x, $y \in X$, il n'y a que trois possibilités (mutuellement exclusives) : (i) $x R_a y$ et $y R_a x$, (ii) $x R_a y$ et $y \tilde{R}_a x$, (iii) $x \tilde{R}_a y$ et $y R_a x$; on comprend ici que la relation $\tilde{R}_a$ désigne la négation de R_a (c'est-à-dire $x \tilde{R}_a y$ si et seulement s'il est faux que $x R_a y$). Dans ces trois cas on pose $x I_a y$, $x P_a y$, $y P_a x$ respectivement. Nous suivons Farquharson (1) en appelant Γ un *jeu d'ophélimité* si pour un choix quelconque de $c \in Q$ et de x, $y \in X$, en outre

(3) $x P_c y$ *entraîne qu'il existe* $d \in Q$ *tel que* $y P_d x$.

Autrement dit, si R^{-1} dénote la relation inverse de R (c'est-à-dire $x R^{-1} y$ si et seulement si $y R x$, de sorte que $P_a = R_a \cap \tilde{R}_a^{-1}$), alors Γ est un jeu d'ophélimité si et seulement si $\bigcup_{c \in Q} P_c \subseteq \bigcup_{d \in Q} P_d^{-1}$. Et, encore, évidemment cette dernière condition entraîne que $\bigcup_{c \in Q} P_c$ et $\bigcup_{d \in Q} P_d^{-1} = \left(\bigcup_{d \in Q} P_d \right)^{-1}$ coïncident, d'où résulte que Γ est un jeu d'ophélimité si et seulement si la relation $\bigcup_{c \in Q} P_c$ est *symétrique*.

Soit N l'ensemble des nombres réels et considérons la classe spéciale de *jeux numériques* Γ dans lesquels, pour tout $a \in Q$, il existe une application « de

gains » f_a de X dans N telle que, pour un choix quelconque de $x, y \in X$, on a $f_a(x) \geq f_a(y)$ si, et seulement si, $x R_a y$; on peut donc regarder la relation d'ordre R_a comme déterminée par l'application f_a. Lorsque, pour tout $x \in X$, la somme $\sum_{a \in Q} f_a(x)$ converge à zéro, la convergence étant absolue, c'est-à-dire lorsque Γ est un « jeu de somme nulle », alors évidemment Γ est un jeu d'ophélimité; donc la notion d'ophélimité est analogue, pour les jeux généraux, à la notion de somme nulle pour les jeux numériques.

Afin de motiver notre conclusion principale, et d'introduire la notation que nous proposons d'employer, rappelons ici une propriété bien connue (et d'ailleurs évidente) des jeux numériques : Soit Γ un jeu numérique tel que $\sum_{a \in Q} f_a(x)$ converge absolument pour tout $x \in X$. Dénotons par Q' l'union de Q avec un seul joueur additionnel e, tout $b \in Q$ retenant en Q' le même ensemble S_b qu'il avait en Q, tandis qu'on donne à e un ensemble de stratégies S_e ne contenant qu'un seul élément. Il subsiste une correspondance biunivoque évidente $x \leftrightarrow x'$ entre X et $X' = S_e \times X$. Pour tout $x' \in X'$, soit $f'_a(x') = f_a(x)$ lorsque $a \in Q$, et soit $f'_e(x') = -\sum_{a \in Q} f_a(x)$. On obtient un jeu Γ' de somme nulle; et, en ce qui concerne les joueurs originaux, Γ' coïncide avec Γ.

La remarque ci-dessus ne s'applique qu'à des jeux numériques pour lesquels $\sum_{a \in Q} f_a(x)$ converge absolument. Nous passons maintenant à la démonstration du résultat analogue qu'un jeu quelconque Γ (pas nécessairement numérique) peut être transformé en un jeu d'ophélimité en ajoutant un seul joueur e sans aucune influence sur les procédés du jeu, et cela sans changer les relations de préférence R_a des joueurs originaux. Ce résultat (qui, en effet, concerne la théorie du *partage* plutôt que celle des jeux) équivaut au théorème suivant :

THÉORÈME. — *Soit* X *un ensemble donné, et soit* $\{R_a\}_{a \in Q}$ *une famille de relations* R_a *dans* X, *chaque* R_a *vérifiant* (1) *et* (2). *Alors il existe une relation* R_e *dans* X, *vérifiant* (1) *et* (2), *telle que la famille* $\{R_a\}_{a \in Q}$, *augmentée par* R_e, *vérifie* (3).

Démonstration. — On peut supposer que Q est bien ordonné ([2]), par une relation $<$. Soient x, y des nombres quelconques donnés de Q. Si $x I_a y$ pour tout $a \in Q$, on définit $x I_e y$. Autrement il y a un $b \in Q$ tel que $x \tilde{I}_b y$ et $x I_a y$ pour tout $a < b$; en ce cas, on définit $y P_e x$ si $x P_b y$, ou $x P_e y$ si $y P_b x$. Évidemment la famille augmentée vérifie (3), et il est aisé de voir que la relation R_e ainsi déterminée vérifie (1) et (2). C. Q. F. D.

Une autre démonstration est possible si Q et X sont tous les deux énumérables : pour tout $a \in Q$ on définit ([3]) une application g_a de X dans N telle que, pour tout $x, y \in X$, 1° $0 \leq g_a(x) \leq 1$, et 2° $g_a(x) \geq g_a(y)$ *si et seulement*

si $x\mathrm{R}_a y$. Choisissons ε tel que $0 < \varepsilon < 1$, énumérons les membres de Q comme $a_1, a_2, \ldots$, et définissons $g_e(x) = -\sum_{j=1}^{\infty} g_{a_j}(x)\varepsilon^j$. Alors, en prenant $x\mathrm{R}_e y$ si et seulement si $g_e(x) \geqq g_e(y)$, évidemment R_e vérifie (1) et (2). De plus, la famille augmentée vérifie (3) : puisque, si $x\mathrm{P}_e y$, c'est-à-dire si $g_e(x) > g_e(y)$, on a $g_d(x) < g_d(y)$ pour au moins un $d \in \mathrm{Q}$, c'est-à-dire $y\mathrm{P}_d x$; cependant, si $x\mathrm{P}_c y$ pour un $c \in \mathrm{Q}$ donné, on a ou $y\mathrm{P}_d x$ pour quelque $d \in \mathrm{Q}$, ou $x\mathrm{R}_a y$ pour tout $a \in \mathrm{Q}$, et l'on voit en ce cas-ci que $g_e(x) < g_e(y)$, c'est-à-dire $y\mathrm{P}_e x$.

Nous faisons observer qu'une démonstration pareille ne s'applique pas lorsque Q, X ne sont pas dénombrables, et que la relation qu'on obtient lorsque $\varepsilon \to 0$ s'accorde avec celle définie dans notre première démonstration.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 46.

(2) Dans la plupart des applications de la théorie des jeux, Q est énumérable (même fini), et par conséquent cet appel à l'axiome du choix devient superflu.

(3) *Cf.* Sierpiński, *Leçons sur les nombres transfinis*, Paris, 1950, p. 147-148.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Une analogie mécanique pour les terres sans cohésion.* Note (*) de M. **Georges Schneebeli**, présentée par M. Joseph Pérès.

En mécanique des sols beaucoup de problèmes de stabilité d'ouvrages, peuvent se ramener à deux dimensions. De même, la plupart des méthodes de calcul présupposent des surfaces de glissement cylindriques et ne traitent donc que des problèmes plans.

Lorsqu'on veut étudier ces problèmes au moyen de modèles réduits soit pour vérifier une théorie, soit pour obtenir des résultats directement applicables à un cas particulier, on se heurte à la difficulté suivante :

Dans la plupart des modèles qui ont été réalisés, pour l'étude des massifs sans cohésion en particulier, la tranche étudiée du massif est maintenue entre deux plaques latérales. Bien que l'on s'efforce en général de rendre ces plaques aussi lisses que possible (plaques de verre), on doit constater que le frottement sur ces parois fictives n'est pas négligeable et influe sur le résultat des essais. Ce phénomène a notamment été signalé par M. Caquot.

Nous avons mis au point une technique expérimentale spécialement adaptée aux problèmes plans et qui permet de s'affranchir de cet inconvénient. Le milieu sans cohésion est représenté par un empilement de rouleaux qui ne nécessite pas de supports latéraux.

Plusieurs séries d'essais ont été effectuées au moyen d'un appareil de « compression biaxiale » construit spécialement. Elles ont permis de dégager les conclusions suivantes :

— Un mélange de rouleaux de deux diamètres différents permet d'obtenir un massif homogène satisfaisant à la loi de Coulomb.

— L'angle de frottement interne ne semble pas dépendre du dosage granulométrique mais uniquement de l'état de surface des rouleaux et probablement aussi de la compacité de l'empilement.

Nous travaillons actuellement avec des rouleaux cylindriques en duralumin comportant :

50 % en poids de rouleaux ø 2 mm;

50 % en poids de rouleaux ø 3 mm.

La longueur des rouleaux est d'environ 40 mm. Ils sont soit bruts, soit sablés.

Les rouleaux bruts ont un angle de frottement d'environ 26° alors que l'angle des rouleaux sablés atteint 35°.

La nouvelle technique peut s'appliquer soit à l'étude expérimentale directe de cas particuliers, soit comme auxiliaire d'un calcul théorique. Son emploi semble devoir être particulièrement intéressant si on le combine avec des calculs basés sur la théorie des lignes de glissement (équations de Kötter).

L'analogie pourra probablement être étendue aux terres douées à la fois de cohésion et de frottement interne soit en appliquant le principe de Caquot, soit en enrobant les rouleaux avec une matière purement cohérente.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

THERMODYNAMIQUE. — *Congélation orientée de l'eau surfondue sur des surfaces cristallines : 1° Cas du mica muscovite.* Note (*) de MM. **Jean Jaffray** et **Robert Montmory**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Précisions sur l'obtention de cristaux de glace orientés par épitaxie sur des lamelles fraîchement clivées de mica muscovite à partir de nuages de gouttelettes d'eau surfondue ; interprétation du phénomène.

Le mica muscovite est monoclinique pseudo-hexagonal. Le plan de clivage (001) peut être considéré comme un réseau de rectangles centrés dont les paramètres sont : $a_0 = 5{,}18$ Å suivant la rangée [100] et $b_0 = 9{,}02$ Å suivant la rangée [010].

La glace cristallise dans le système hexagonal. La maille élémentaire dans le plan (0001) est l'hexagone de côté $a'_0 = 4{,}51$ Å [1].

U. Nakaya [2] a observé une fois et photographié vers — 19° C quelques cristaux de glace orientés sur une surface fraîchement clivée de mica et

l'interprétation selon la théorie de l'épitaxie en a été faite par H. K. Weickmann [3].

L'épitaxie de cristaux de glace sur des surfaces cristallines est un problème d'une grande importance en physique des nuages, car elle constitue l'une des hypothèses permettant d'expliquer la propriété qu'ont certaines substances — telles les iodures d'argent AgI, et de plomb PbI_2, etc. — de faire cesser la surfusion de l'eau. C'est pourquoi, nous avons entrepris l'étude de la congélation orientée de l'eau surfondue sur des surfaces cristallines en utilisant comme chambre d'expériences une platine réfrigérée inspirée de celle de B. J. Mason [4] pouvant s'adapter à un microscope utilisant l'éclairage par transmission. L'humidification est réalisée avec un micropulvérisateur qui fournit un aérosol de gouttelettes d'eau surfondue. Cette chambre à nuage peut être refroidie automatiquement jusqu'à — 30° C, et la température peut y être maintenue constante pendant un temps déterminé.

Nous avons pu effectivement produire à volonté l'épitaxie des cristaux de glace sur le mica muscovite et de l'ensemble de nos expériences on peut tirer les conclusions suivantes :

a. Les cristaux de glace orientés peuvent être obtenus :

1° en condensant sur le clivage un aérosol de gouttelettes surfondues puis en congelant l'eau condensée vers — 20° C. Le plus souvent, l'eau condensée subit elle-même avant toute congélation une orientation comme on peut le constater sur les figures 1 et 2;

2° en refroidissant le mica vers — 15°, — 20° C et en produisant à ce moment l'aérosol. Les cristaux de glace orientés se forment instantanément : s'il y a condensation préalable, celle-ci passe inaperçue.

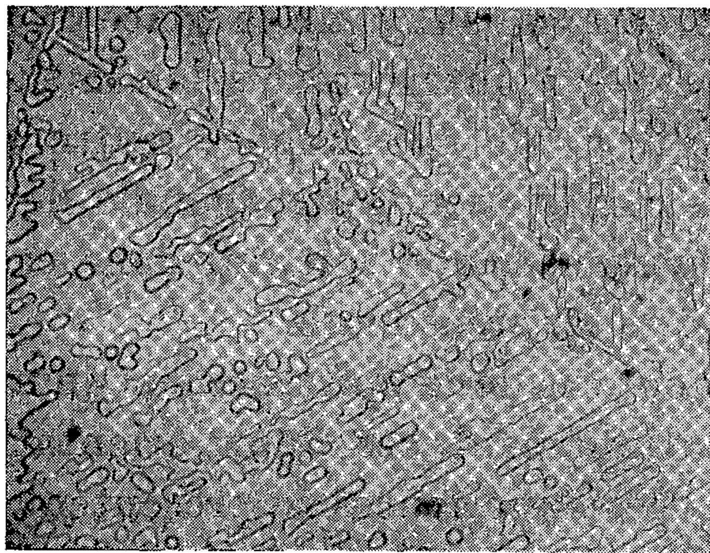


Fig. 1. — Orientation de l'eau surfondue sur le mica. G × 100.

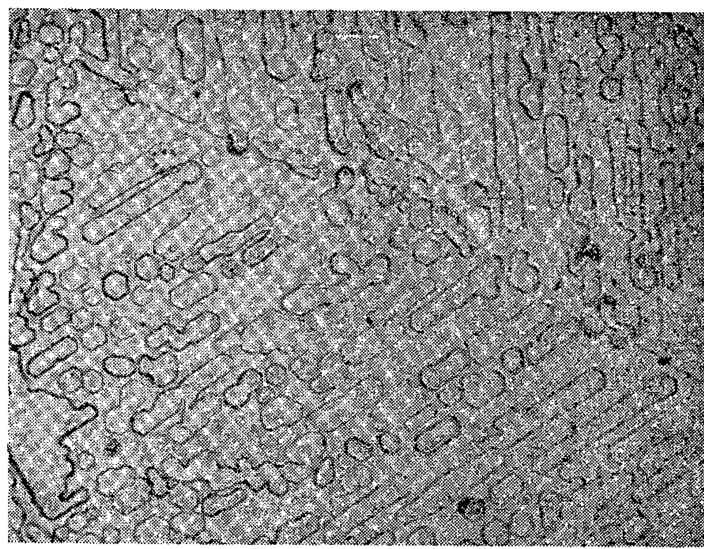


Fig. 2. — La même plage après congélation. G × 100.

b. Nous avons observé jusqu'à ce jour *deux* orientations des cristaux de glace à 90° l'une de l'autre. La figure de pression du mica et l'examen des

lames en lumière polarisée nous a permis de déterminer la direction [010] du mica.

1° Dans la première orientation, les directions [010] du mica et $[10\bar{1}0]$ de la glace sont parallèles; en d'autres termes, l'un des axes secondaires de la glace est perpendiculaire à la direction [010] du mica. Cette orientation paraît être la plus fréquente (voir *fig.* 3). On peut interpréter cette épitaxie en faisant intervenir la coïncidence entre une maille pseudo-hexagonale $a_0 = 5{,}18$ Å du support et une maille hexagonale $a'_0 = 4{,}51$ Å du dépôt. L'écart paramétrique relatif $(a_0 - a'_0)/a_0$ est alors de 13 %.

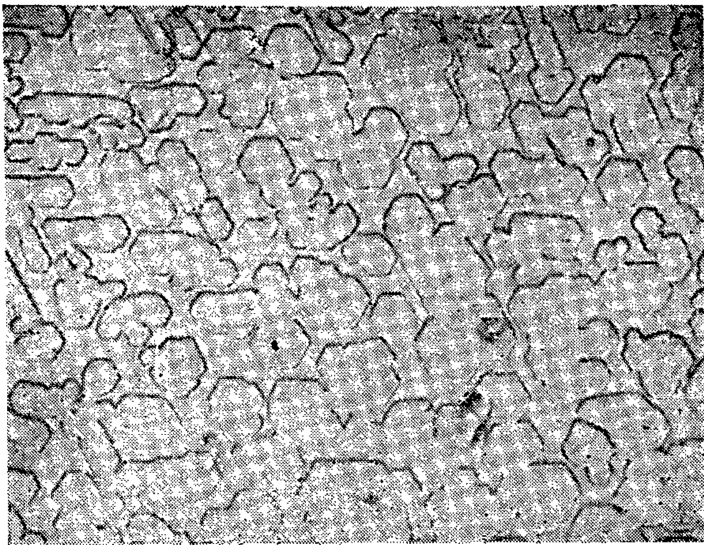


Fig. 3.

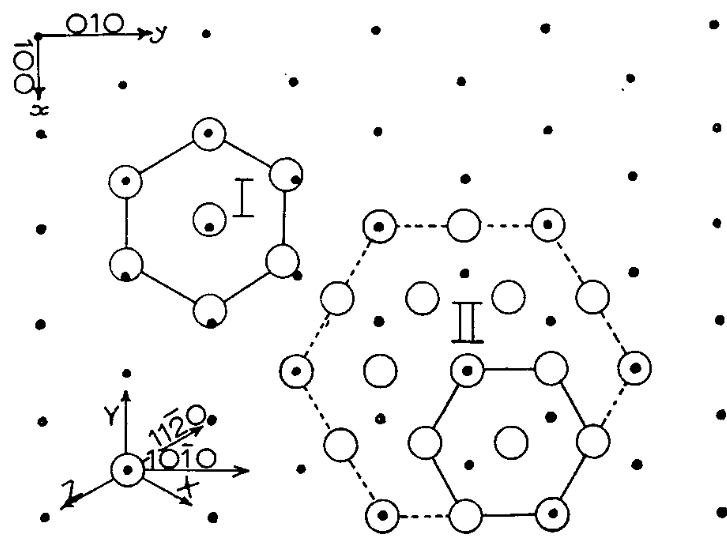


Fig. 4.

Fig. 3. — Épitaxie de la glace sur le mica muscovite G × 100.

Fig. 4. — Nœuds du réseau du mica; ○ nœuds du réseau de la glace.
I. Épitaxie du premier type.
II. Épitaxie du deuxième type.
x, y, axes cristallographiques du mica.
X, Y, Z, axes cristallographiques de la glace.

2° Dans la seconde orientation, les directions $[11\bar{2}0]$ de la glace et [010] du mica sont parallèles. Cette épitaxie peut être interprétée selon la théorie de Friedel et Royer en admettant qu'il y ait coïncidence entre deux mailles $2a'_0 = 9{,}02$ Å de la glace et une maille pseudo-hexagonale de côté $b_0 = 9{,}02$ Å du mica. Bien que l'écart paramétrique soit nul dans ce cas, cette épitaxie semble moins fréquente que la précédente.

Il est assez rare d'observer simultanément ces deux épitaxies sur un même clivage. La figure 4 représente schématiquement ces deux orientations.

c. Les cristaux de glace observés dans ces expériences se présentent sous la forme de plaquettes isolées hexagonales ou de plages monocristallines dont les faces latérales font entre elles des angles de 120°. Ni les cristaux isolés, ni les plages ne présentent de « structure interne ». Les uns et les autres sont parfaitement transparents.

d. Les expériences d'épitaxie ne sont reproductibles qu'avec des surfaces fraîchement clivées. Les faces de clivage paraissent s'altérer rapidement :

une heure semble suffisante pour que la perte des propriétés d'orientation du mica intervienne.

e. L'action orientante du mica se perd également pour des clivages qui ont donné une première épitaxie (lorsqu'on essaie d'en reproduire une seconde) si les cristaux de glace se sont sublimés ou se sont évaporés après fusion.

Lorsqu'il y a seulement fusion des cristaux de glace orientés, les gouttelettes peuvent donner une nouvelle épitaxie lors d'un second refroidissement, mais l'orientation n'est jamais aussi parfaite qu'auparavant. Les cristaux de glace sont d'ailleurs beaucoup moins réguliers.

f. Par contre, s'il se produit une condensation de vapeur d'eau, suivie d'une évaporation partielle ou totale, une épitaxie peut se produire lorsqu'on refroidit à nouveau la lame de mica, ces opérations étant effectuées dans un temps suffisamment court.

Une publication prochaine décrira des phénomènes analogues obtenus avec l'iodure de plomb.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) R. W. G. WYCKOFF, *Crystal structures* (Interscience Pub.), New-York, 1, chap. IV, e 7.

(2) U. NAKAYA, M. HANAZIMA et K. DEZUNO, *J. Fac. Sc. Hokkaïdo Imp. Univ.*, 2e série, *Physics*, 3, 1939, I.

(3) *Archiv. für Met. Geophys. Biokl.*, 4, 1951, p. 309.

(4) *Archiv. für Met. Geophys. Biokl.*, 6, 1953, I, I.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Théorie de l'effet magnéto-thermoélectrique transversal dans les semi-conducteurs*. Note de M. **MICHEL RODOT**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La grandeur de l'effet Seebeck Q est modifiée par la présence d'un champ magnétique H transversal. On établit les lois de cet effet en partant de l'équation de transport de Boltzmann, et en particulier l'expression précise de Q(H) avec certaines hypothèses relatives à la dispersion des porteurs de charge (dispersion par les impuretés ionisées).

Dans un semi-conducteur soumis à un gradient de température existe une différence de potentiel thermoélectrique (effet Seebeck) qu'un champ magnétique transversal peut modifier. Cet effet « magnéto-thermoélectrique » est du même genre que la magnétorésistance.

On va calculer d'abord la *contribution des électrons* à l'effet Seebeck. Appliquant la méthode suivie par F. Seitz (1), en l'absence de champ magnétique, on peut calculer la perturbation apportée à la fonction de Boltzmann par le gradient de température et le champ magnétique, puis le pouvoir thermoélec-

trique. On trouve :

(1) $$Q = \frac{\zeta}{eT} - \frac{1}{eT}\frac{M_2}{M_1} = -\frac{k}{e}\left(-\frac{\zeta}{kT} + \frac{1}{kT}\frac{M_2}{M_1}\right),$$

avec

(2) $$M_i = \frac{16\pi m}{h^3}\int_0^\infty \frac{\tau\varepsilon^{i+\frac{1}{2}}}{1+y^2}\frac{df_0}{d\varepsilon}d\varepsilon,$$

(3) $$y = \frac{e\tau}{mc}H,$$

h, k, constantes de Planck et de Boltzmann; *m, e,* masse efficace et charge de l'électron; ε, énergie de l'électron au-dessus du bas de la bande de conduction; ζ, hauteur du niveau de Fermi (même origine); T, température absolue; *c*, vitesse de la lumière; τ, temps de relaxation.

1° *Semi-conducteur très dégénéré.* — Si $kT \ll \zeta$, on peut utiliser l'approximation habituelle; on obtient :

(4) $$Q = -\frac{k}{e}\frac{\pi^2}{6}\frac{kT}{\zeta}(L_2 - L_1),$$

(5) $$L_i = \left[i^2 - \frac{1}{4} + (2i+1)\frac{\tau'}{\tau}\zeta\right] - \frac{y^2}{1+y^2}\left[\left(6\frac{\tau'^2}{\tau^2} + 2\frac{\tau''}{\tau}\right)\zeta^2 + 4(2i+1)\frac{\tau'}{\tau}\zeta\right] + \frac{y^4}{(1+y^2)^2}8\frac{\tau'^2}{\tau^2}\zeta^2$$

où τ et ses dérivées par rapport à ε sont pris pour $\varepsilon = \zeta$.

Supposons maintenant que le temps de relaxation soit isotrope et ait l'une des deux valeurs : $\tau_L \propto \varepsilon^{-1/2}$ (dispersion par les phonons acoustiques); $\tau_I \propto \varepsilon^{3/2}$ (dispersion par les impuretés ionisées). Alors

(6) $$Q_L = -\frac{k}{e}\frac{kT}{\zeta}\frac{\pi^2}{3}\frac{1+2y_L^2}{1+y_L^2},$$

(7) $$Q_I = -\frac{k}{e}\frac{kT}{\zeta}\pi^2\frac{1}{1+y_I^2},$$

$$y_L = \frac{e\tau_L}{mc}H = \frac{\mu_L H}{c} \qquad (\mu_L,\ \text{mobilité de réseau}),$$

$$y_I = \frac{e\tau_I}{mc}H = \frac{\mu_I H}{c} \qquad (\mu_I,\ \text{mobilité d'impureté}).$$

Les fonctions $Q_L(y_L)$ et $Q_I(y_I)$ sont représentées figure 1.

2° *Cas général : Calcul de* Q^0 *et* Q^∞. — Pour $H = 0$ (Q^0) et H infini (Q^∞), on calcule aisément Q_L et Q_I au moyen des fonctions

$$F_n(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^n}{1+\exp(x-\eta)}dx \qquad \left(\text{avec } \eta = \frac{\zeta}{kT}\right)$$

dont il existe des tables [2]. On obtient (*fig.* 2)

(8) $$\begin{cases} Q_L^0 = -\dfrac{k}{e}\left[-\eta + 2\dfrac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)}\right]; & Q_L^\infty = -\dfrac{k}{e}\left[-\eta + \dfrac{3}{2}\dfrac{F_2(\eta)}{F_1(\eta)}\right], \\ Q_I^0 = -\dfrac{k}{e}\left[-\eta + \dfrac{4}{3}\dfrac{F_3(\eta)}{F_2(\eta)}\right]; & Q_I^\infty = -\dfrac{k}{e}[-\eta + (1+e^{-\eta})F_0(\eta)]. \end{cases}$$

Si la mobilité est limitée à la fois par les phonons acoustiques et par les impuretés ionisées :

(9) $$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I};$$

(10) $$Q = \frac{\mu}{\mu_L} Q_L + \frac{\mu}{\mu_I} Q_I.$$

3° *Cas d'un échantillon non dégénéré.* — Si η est négatif et suffisamment

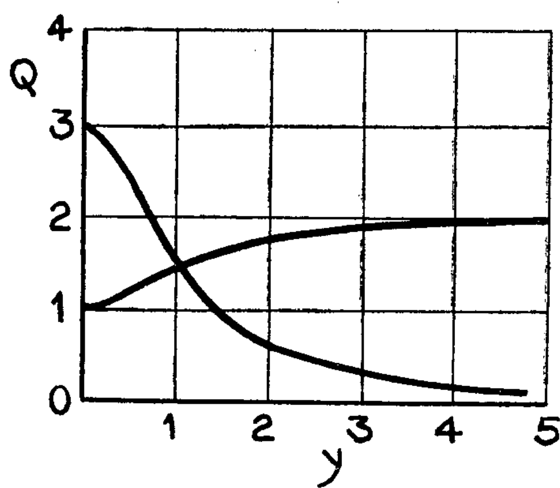


Fig. 1.

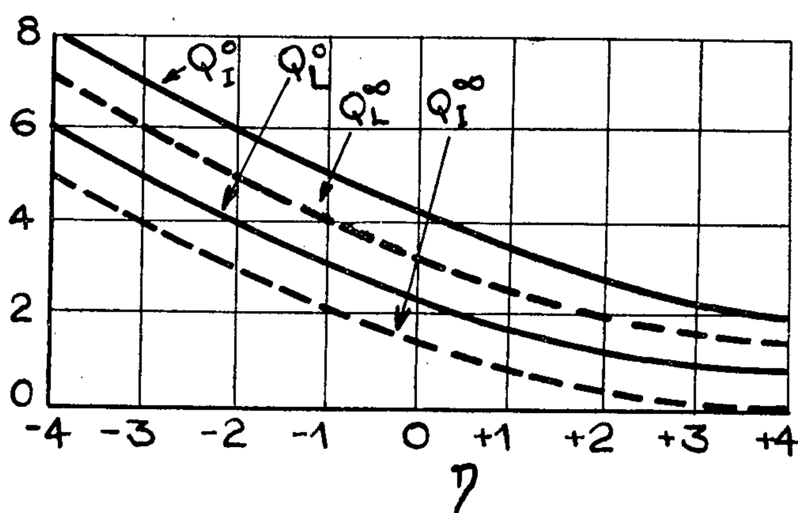


Fig. 2.

Fig 1. — Variation de Q avec le paramètre de champ y quand $\zeta \gg kT$. L'unité de l'axe des ordonnées vaut $(-k/e)(\pi^2/3)(kT/\zeta)$.

Fig. 2. — Variation de Q avec la hauteur du niveau de Fermi. L'unité de l'axe des ordonnées vaut $(-k/e) = -86.3\ \mu V/°$.

grand en valeur absolue ($\eta < -2$), les formules (8) donnent, à moins de 1 % près, les valeurs suivantes pour Q :

(11) $$\begin{cases} Q_L^0 = -\dfrac{k}{e}(2-\eta); & Q_L^\infty = -\dfrac{k}{e}(3-\eta), \\ Q_I^0 = -\dfrac{k}{e}(4-\eta); & Q_I^\infty = -\dfrac{k}{e}(1-\eta). \end{cases}$$

Dans ce cas, toutefois, à la contribution des électrons s'ajoute celle des trous, qui s'obtient en changeant, dans les formules (8), e en $-e$ et ζ en $(-\zeta - \Delta E)$, ΔE étant l'énergie d'activation intrinsèque. L'effet global est alors [3]

(12) $$Q_{\text{total}} = \frac{bs}{bs+1} Q_{\text{électrons}} + \frac{1}{bs+1} Q_{\text{trous}}.$$

où s = rapport des densités des électrons et des trous, b = rapport des mobilités des électrons et des trous.

Si on l'exprime ζ en fonction des densités n et p et des masses efficaces m_n et m_p des électrons et des trous, on obtient pour Q^0 les formules connues :

(13) $$\begin{cases} \dfrac{e}{k} Q_L^0 = \dfrac{1-bs}{1+bs}\left(2 + \dfrac{\Delta E}{2kT}\right) + \dfrac{1}{2} \ln\left[s\left(\dfrac{m_p}{m_n}\right)^{\frac{3}{2}}\right], \\ \dfrac{e}{k} Q_I^0 = \dfrac{1-bs}{1+bs}\left(4 + \dfrac{\Delta E}{2kT}\right) + \dfrac{1}{2} \ln\left[s\left(\dfrac{m_p}{m_n}\right)^{\frac{3}{2}}\right], \end{cases}$$

et pour l'effet magnéto-thermoélectrique :

$$(14) \qquad Q_L^\infty - Q_L^0 = -\frac{k}{e}\frac{bs-1}{bs+1}; \qquad Q_I^\infty - Q_I^0 = 3\frac{k}{e}\frac{bs-1}{bs+1},$$

en appliquant (10), on obtient :

$$(15) \qquad Q^\infty - Q^0 = \frac{k}{e}\frac{bs-1}{bs+1}\left(3\frac{\mu}{\mu_I} - \frac{\mu}{\mu_L}\right);$$

on remarque que l'effet magnéto-thermoélectrique à saturation est nul si les mobilités de réseau et d'impureté sont dans un rapport de 1 à 3.

4° *Loi d'approche à la saturation.* — On a obtenu cette loi dans le cas dégénéré (*fig.* 1), mais les calculs rigoureux sont trop compliqués dans le cas général. On remarquera d'abord que, pour des champs raisonnables, seuls les porteurs de charge très mobiles donnent un effet appréciable. Des mesures sur l'Antimoniure d'Indium qui seront publiées prochainement confirment ce fait : l'effet magnéto-thermoélectrique peut y être très important.

Si la loi d'approche à la saturation est supposée analogue à celle du cas dégénéré [équations (6) et (7)], elle s'écrit dans le cas général, pour un porteur de charge de mobilité μ :

$$(16) \qquad \frac{Q^H - Q^0}{Q^\infty - Q^0} = \frac{\mu^2 H^2}{1 + \mu^2 H^2}.$$

Quoi qu'il en soit, la saturation est d'autant plus vite atteinte que la mobilité est plus grande. Il en résulte qu'un autre phénomène doit entrer en ligne de compte : la variation de la mobilité avec le champ (4), (5), qui a pour effet de freiner l'approche à la saturation.

(1) *Modern theory of solids*, p. 178.
(2) P. RHODES, *Proc. roy. Soc.*, (A), **204**, 1950, p. 397.
(3) J. TAUC, *Phys. Rev.*, **95**, 1954, p. 1394.
(4) H. J. HROSTOWSKI, F. J. MORIN, T. H. GEBALLE et G. H. WHEATLEY, *Phys. Rev.*, **100**, 1955, p. 1672.
(5) J. TAVERNIER, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2707.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Réalisation pratique d'une lentille quadrupolaire magnétique pour particules de très haute énergie.* Note (*) de M. **ALBERT SEPTIER**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons réalisé une lentille magnétique quadrupolaire destinée à la focalisation de protons de 50 MeV, avec une distance focale imposée variable entre 0,8 et 3 m.

Une telle lentille devrait posséder théoriquement des pièces polaires ayant pour section droite des hyperboles équilatères. Pour simplifier la

construction mécanique, nous les avons remplacées par des portions de cylindre circulaire. Nous avons étudié en détail la répartition du champ et du gradient de champ magnétiques, pour déterminer si une telle approximation était valable, et connaître exactement la répartition du champ de fuite, élément primordial pour le calcul des aberrations.

Réalisation. — La lentille est un électro-aimant à quatre pôles identiques, en fer Armco, portés par une carcasse carrée en acier doux de 50 cm de côté. Les extrémités des pièces polaires ont pour section des portions de cercle de rayon $R = 1,15\ a$, avec $a = 40$ mm, a étant le rayon du cercle de gorge tangent aux quatre pôles (*fig.* 1). La longueur effective des pôles est de 15 cm. Quatre bobines absolument identiques, comportant chacune 627 spires, permettent d'obtenir la convergence désirée.

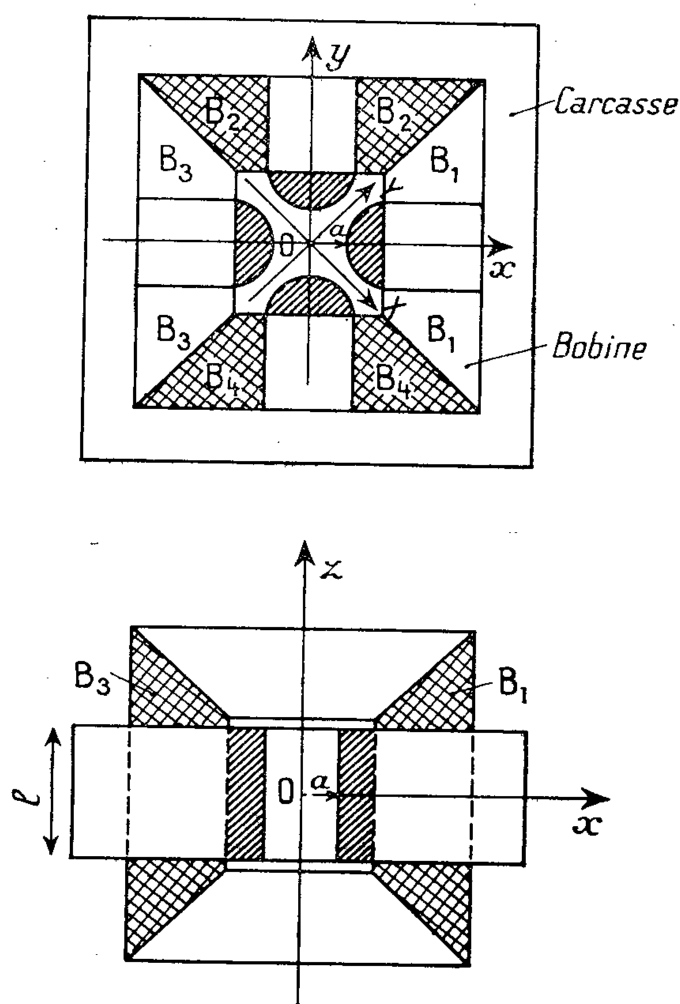


Fig. 1.

Le rayon de courbure des pôles a été choisi ainsi, car le cercle correspondant, tangent à l'hyperbole théorique d'équation $XY = 800\ mm^2$ en son sommet, et la recoupant en deux points, ne s'en écarte pas de plus de 0,25 mm dans la zone centrale. L'écueil à éviter est le manque de symétrie de la lentille : le gradient de champ doit être le même dans toutes les directions, en particulier dans les plans « médians » Ox et Oy, et dans les plans « diagonaux » OX et OY.

Mesure des champs et gradients. — Au premier ordre, on ne se préoccupe que des valeurs du gradient de la composante du champ magnétique située dans un plan perpendiculaire à l'axe optique OZ. Cette composante

dans les plans OX et OY, est parallèle à OY et OX respectivement et, dans les plans Ox et Oy, est dirigée suivant ces directions. Nous l'avons mesurée en tous points de ces plans particuliers à l'aide d'une petite bobine tournante entraînée par un moteur synchrone, et étalonnée dans un système de bobines d'Helmholtz calculable. L'axe de rotation est parallèle à OZ.

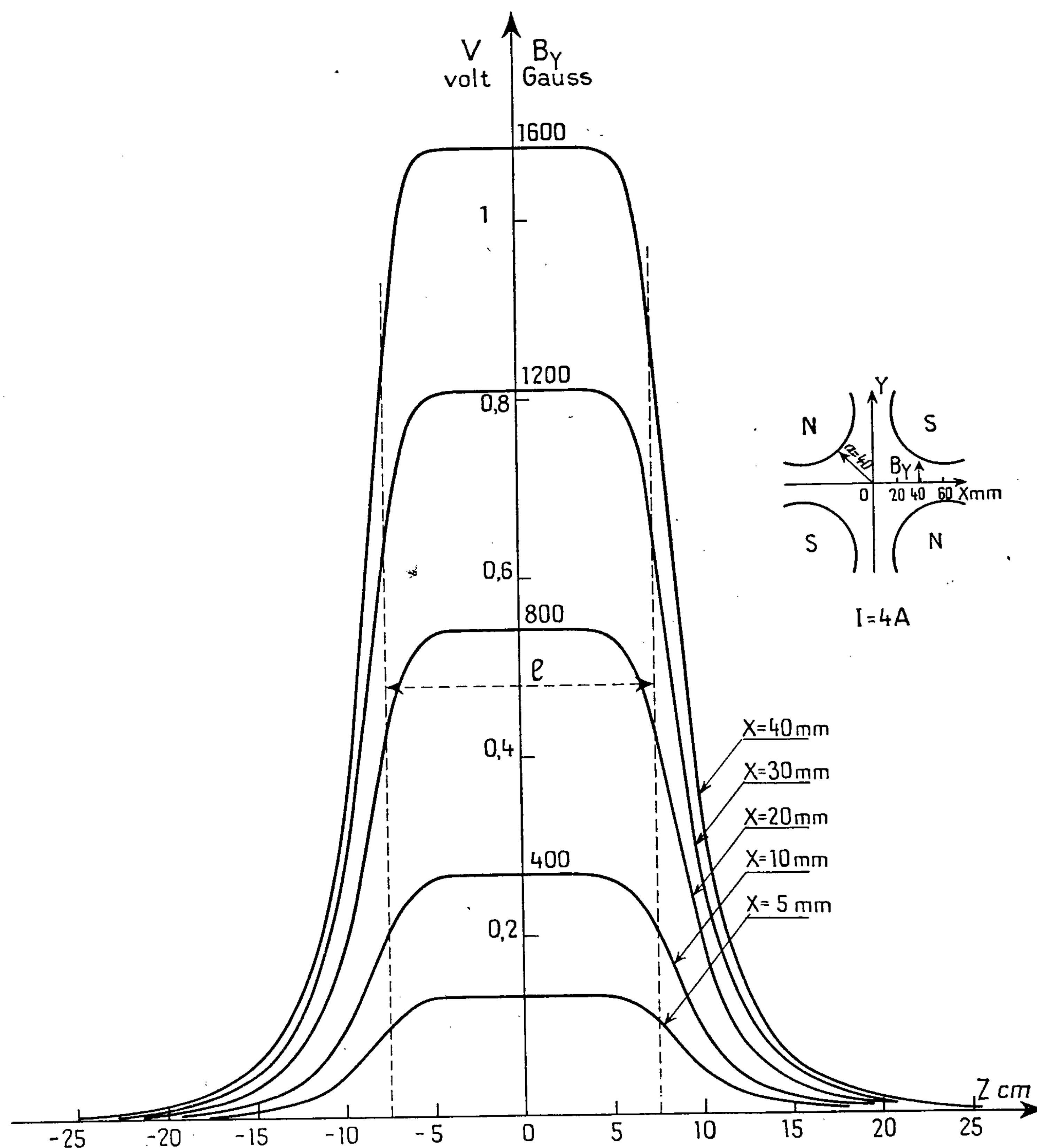


Fig. 2.

L'ensemble permet des mesures parfaitement reproductibles à mieux que 1 %, après élimination des vibrations parasites. L'expérience montre qu'un signal parasite relativement intense, de fréquence $2f_0$, se superpose au signal fondamental de fréquence f_0. Ce signal est dû à un léger excentrage (mécanique ou électrique, inévitable dans ce genre de montage), de la bobine exploratrice par rapport à l'axe de rotation, et à la

présence d'un gradient de champ intense dans une direction perpendiculaire à cet axe (ce signal est proportionnel au gradient) : dans notre montage, un défaut de centrage de 0,1 mm produit un signal parasite de 10^{-2} V pour un gradient de 400 Gs/cm, alors que le fondamental est de 7.10^{-4} V/Gs.

Le gradient peut se déduire des mesures de champ, mais nous l'avons également mesuré à l'aide d'un montage spécial à bobine vibrante. Celle-ci est fixée à l'extrémité d'une verge de plastique transparent de section rectangulaire, longue de 70 cm, parallèle à OZ, vibrant transversalement sur son 2e harmonique (régime $5\lambda/4$) à une fréquence de 80 Hz, l'amplitude du déplacement étant de 2 mm. L'ensemble est étalonné en gradient dans les bobines d'Helmholtz montées en opposition.

Résultats. — Pour une longueur l de pièces polaires de 15 cm et un rayon de 4 cm, la répartition de la composante transversale du champ a l'allure représentée figure 2. On y voit l'existence d'un « plateau » central de 7 cm de long environ au voisinage de l'axe, et plus long près des pièces polaires. Pour $a = 6$ cm, la longueur d du plateau atteint encore 3 cm. On a donc sensiblement la relation $d = l - 2a$.

Dans la zone centrale ainsi définie, la répartition du champ correspond parfaitement à la théorie :

— le gradient obtenu correspond à la valeur calculée en supposant infinie la perméabilité des pièces polaires, dans un très large domaine d'intensités (de 0 à 9 A dans notre cas), soit 100 Gs/cm/A;

— ce gradient est parfaitement constant dans toutes les directions;

— la répartition théorique subsiste jusqu'à une distance de l'axe égale à 4 cm si $a = 4$ cm; même pour $a = 6$ cm, l'approximation est meilleure que 1 % à cette distance.

Une prochaine publication précisera la topographie des champs de fuites.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Étude analogique des dynamos amplificatrices.* Note (*) de M. **Jean Robert**, transmise par M. René de Mallemann.

Après avoir décrit un schéma équivalent représentant une dynamo amplificatrice à deux enroulements inducteurs, on en déduit par dualité un circuit analogique permettant l'étude dynamique de ce type de machine.

Les dynamos amplificatrices comportant un inducteur indépendant de n spires et un inducteur compound additif ou soustractif de n_1 spires, peuvent être étudiées à partir de circuits équivalents. Les deux enroulements d'excitation étant couplés magnétiquement, on peut utiliser le schéma classique d'un

transformateur de rapport $m = n_1/n$, en ajoutant dans la maille secondaire une force électromotrice E/m proportionnelle au flux utile de l'inducteur. Si on suppose de plus que le couplage des deux enroulements est sans fuites, on pourra représenter l'inducteur par deux inductances l_F et l_u en série. Le flux

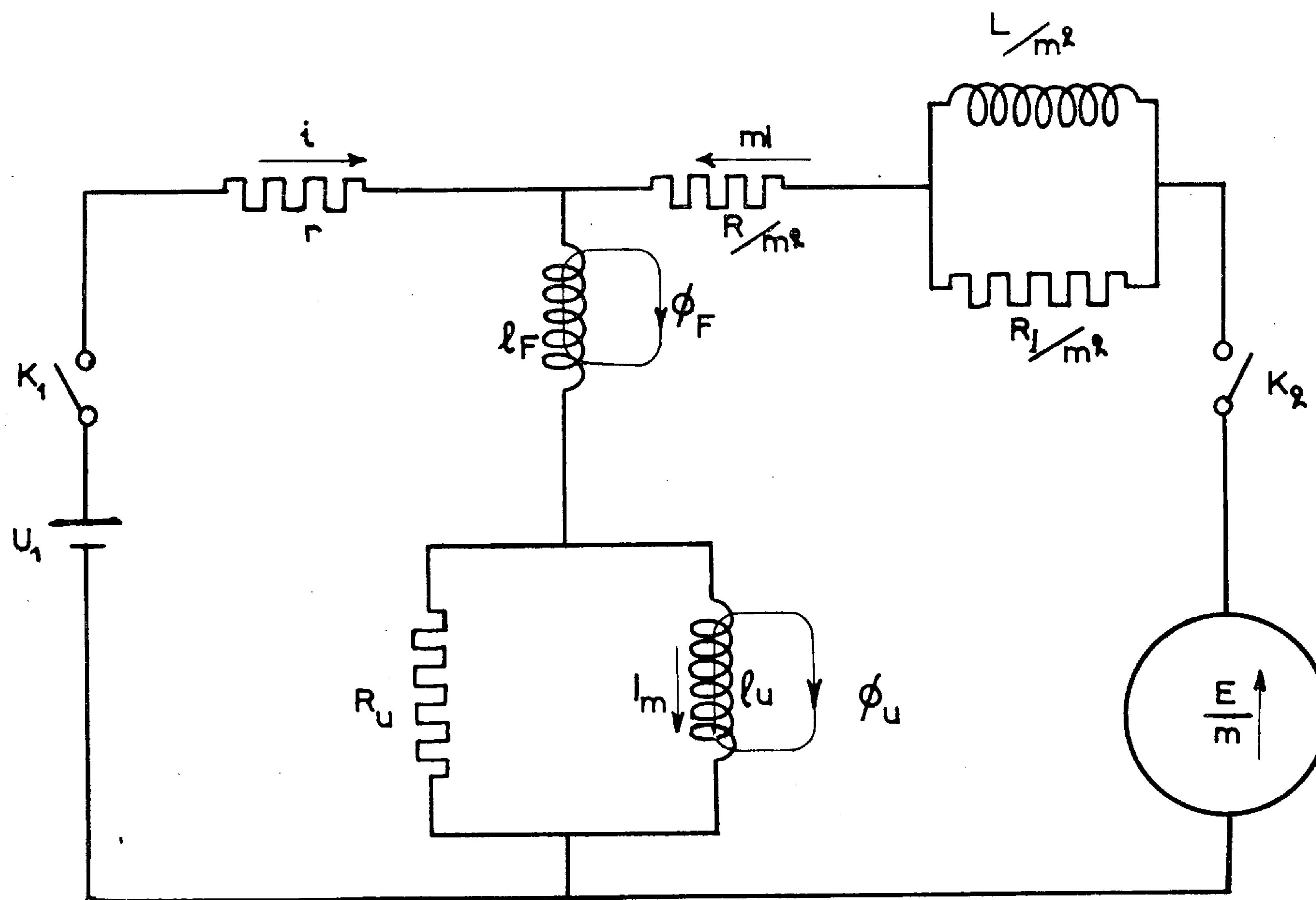


Fig. 1.

créé par l_u est le flux utile et celui créé par l_F est le flux de fuites des pôles par rapport à l'induit. Pour tenir compte des pertes dans le fer, des résistances R_u et R_1/m^2 sont placées aux bornes des inductances l_u et L/m^2, cette dernière représentant l'inductance du circuit d'utilisation en série avec l'induit (*fig.* 1).

Le courant qui traverse l'inductance l_u étant I_m, on a

$$l_u I_m = n\phi_u, \qquad \text{donc} \quad \frac{E}{m} = \frac{N\nu l_u I_m}{60 n_1},$$

où ν est la vitesse de rotation en tours par minute et N le nombre de conducteurs actifs de l'induit.

Il serait possible de construire un montage analogique conforme au schéma équivalent en utilisant, pour créer la force électromotrice E/m un amplificateur intégrateur dont la tension d'entrée serait $pl_u I_m$, tension aux bornes de l'inductance l_u, et la tension de sortie E/m. Toutefois, des difficultés pratiques se présentent lors de la réalisation des inductances nécessaires. C'est pourquoi nous avons préféré transformer le schéma par dualité (*fig.* 2). Nous utilisons

un amplificateur A en série avec une résistance ρ très élevée de façon à constituer une source de courant, élément dual de la source de tension E/m d'impédance interne nulle.

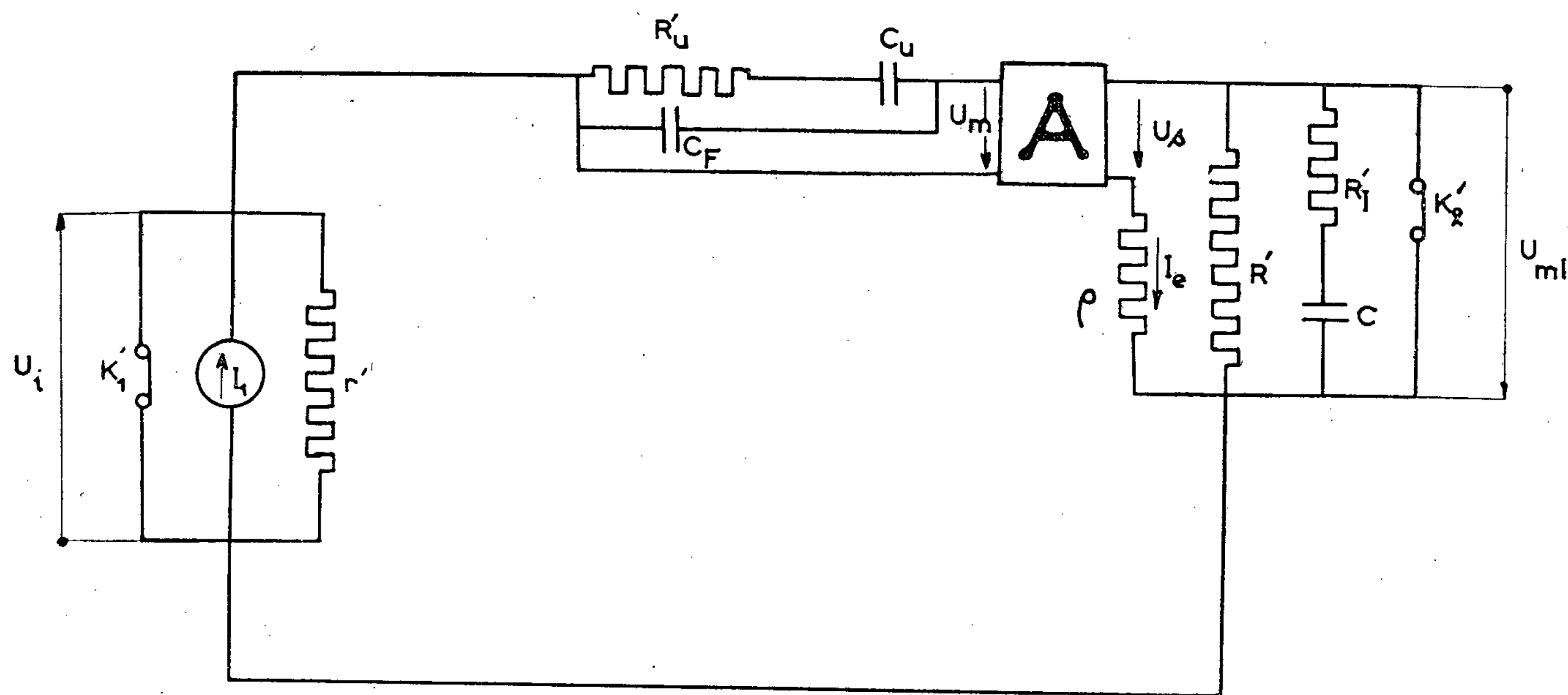


Fig. 2.

La transformation fait correspondre :

— les capacités C_u, C_F et C aux inductances l_u, l_F et L/m^2.

— les résistances r', R', R'_u et R'_I aux résistances r, R/m^2, R_u et R_I/m^2.

— les intensités I_1 et I_e aux tensions U_1 et E/m.

— les tensions U_i, U_{mI} et U_m aux intensités i, mI et I_m.

On se limite au régime linéaire, donc à des capacités constantes. Soient U_R, I_R, R_R et L_R les diverses grandeurs de la machine réelle I_d, U_d; R_d et C_d les grandeurs correspondantes du modèle. On pose pour obtenir les relations de dualité

$$U_d = \alpha I_R; \qquad I_d = \beta U_R; \qquad \text{et, pour les temps} \quad t_d = \gamma t_R,$$

d'où l'on tire

$$R_d = \frac{\alpha}{\beta R_R} \qquad \text{et} \qquad C_d = \frac{\beta\gamma L_R}{\alpha}.$$

Si l'on appelle G le gain en tension de l'amplificateur, on a, l'interrupteur K'_2 étant fermé

$$I_e = \frac{U_S}{\rho} = \frac{GU_m}{\rho}.$$

Dans la machine réelle, le fonctionnement correspondant est celui où l'induit est à vide (K_2 ouvert) et l'on a

$$\frac{E}{m} = \frac{N\nu}{60 n_1} l_u I_m; \qquad \text{d'où enfin} \qquad G = \frac{N\nu l_u \rho\beta}{60 n_1 \alpha}.$$

Le changement de signe de G est l'équivalent d'une inversion du sens de

rotation de la machine réelle ou d'une permutation des bornes de l'inducteur compound.

Un tel montage a été réalisé, permettant l'étude de la réponse des dynamos amplificatrices, soit en régime transitoire, en utilisant une source I_1 à intensité constante (grande résistance interne), soit en régime harmonique, en montant un générateur de signaux sinusoïdaux. Les résultats obtenus sont conformes aux calculs effectués à partir du schéma équivalent.

Notons enfin qu'il est possible de représenter une génératrice-série en laissant fermé l'interrupteur K'_1 et une génératrice comportant un inducteur shunt et un inducteur indépendant en branchant le circuit dual de la charge en série avec la résistance ρ.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

SPECTROSCOPIE. — *Étude quantitative des variations du spectre d'absorption ultraviolet des cétones saturées aliphatiques en fonction de la structure : calcul de la longueur d'onde du maximum.* Note (*) de MM. **Pierre Maroni** et **Jacques-Émile Dubois**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous montrons que la valeur de λ_{max}, dans un solvant donné, ne dépend que de la « *structure réduite* » de la molécule en α et en β du chromophore et que chaque substitution a un effet bathochrome caractéristique. Un système de six incréments additifs permet de calculer, avec précision, la position du maximum d'une cétone quelconque. Un système de deux incréments peut convenir en première approximation.

Les cétones saturées aliphatiques, à l'état liquide ou dissous, présentent dans l'ultraviolet moyen une bande d'absorption de faible intensité attribuée à la transition interdite qui met en jeu l'un des électrons de la paire libre localisée sur l'atome d'oxygène et qui correspond au passage de cet électron de l'orbitale $2p$ à une orbitale π ([1]), ([2]).

L'effet inductif des radicaux alcoyles situés au voisinage du carbonyle provoque un relâchement des électrons, et par suite une diminution de l'énergie de la transition : il en résulte un déplacement bathochrome de la bande d'absorption, déjà signalé par divers auteurs ([3]) à ([7]).

L'étude quantitative précise de ce phénomène, effectuée sur une cinquantaine de cétones ([8]), nous a permis de mettre en évidence les résultats suivants :

1° *La longueur d'onde du maximum de la bande cétonique, dans un solvant donné, dépend uniquement de la « structure réduite » de la molécule.*

Celle-ci est limitée au groupe carbonyle et aux atomes de carbone voisins situés en position α et β, compte tenu de l'état de substitution de ces derniers. D'après cette définition, la méthylamylcétone, la méthylhexylcétone et la

méthylnéohexylcétone ont la même structure réduite tandis que la méthylnéopentylcétone diffère :

R	Et	Pr	i Pr	i Bu	s Bu	t Bu	néo Pent	di Et Me	tri Et Me
$\Delta\lambda R$ (mμ)	1,5	3,5	7	6	9	10,5	11	11	16,5

2° *Il est possible d'attribuer à chaque groupe alcoyle réduit* R *un incrément caractéristique* $\Delta\lambda_R$, *doué de propriétés additives, et, par suite, de calculer la position du maximum d'absorption pour une cétone quelconque de structure réduite* R—CO—R′ *par la formule*

$$\lambda_{calc} = \lambda_0 + \Delta\lambda_R + \Delta\lambda_{R'},$$

λ_0 désignant la longueur d'onde du maximum de la cétone la plus simple, l'acétone.

La détermination expérimentale de $\Delta\lambda_R$ est effectuée en comparant les positions des bandes des cétones R—CO—R′ ($\lambda_{max} = \lambda_{RR'}$) et des méthylcétones correspondantes Me—CO—R′ ($\lambda_{max} = \lambda_{R'}$) :

$$\Delta\lambda_R = \lambda_{RR'} - \lambda_{R'}.$$

Les incréments des principaux radicaux alcoyles sont les suivants :

Me CO Am
λ_{max} : 276 mμ
Me CO néo Pent
λ_{max} : 283,5 mμ

Me CO Hex
λ_{max} : 275,5 mμ
Me CO néo Hex
λ_{max} : 275,5 mμ

3° *Les valeurs des « incréments de groupe » sont reliées d'une manière simple à la structure des radicaux réduits correspondants et l'on peut établir des systèmes cohérents d' « incréments de substitution », permettant le calcul direct des déplacements spécifiques dus à n'importe quel groupe alcoyle.*

On appelle « substitution α » ou « substitution β » le remplacement d'un hydrogène par un radical alcoyle respectivement en α ou en β du carbonyle. En première approximation, *deux incréments* additifs : $\Delta\lambda_\alpha$ et $\Delta\lambda_\beta$ peuvent être attribués à ces substitutions. Pour des calculs plus précis il est cependant préférable de différencier les substituants portés par un même atome de carbone en établissant un système de *six incréments* $\Delta\lambda_{\alpha_1}$, $\Delta\lambda_{\alpha_2}$, $\Delta\lambda_{\alpha_3}$, $\Delta\lambda_{\beta_1}$, $\Delta\lambda_{\beta_2}$, $\Delta\lambda_{\beta_3}$.

Système à deux incréments. — Le déplacement spécifique $\Delta\lambda_R$ a pour valeur

$$\Delta\lambda_R = \alpha\,\Delta\lambda_\alpha + \beta\,\Delta\lambda_\beta$$

et, comme nous l'avons déjà montré (9), (10), la longueur d'onde du maximum, pour une cétone quelconque, peut se calculer par la formule

$$\lambda_{calc} = \lambda_0 + \alpha\,\Delta\lambda_\alpha + \beta\,\Delta\lambda_\beta,$$

α et β désignant respectivement le nombre de substitutions sur les atomes de carbone α et β dans le radical R ou dans la molécule cétonique.

Dans l'alcool absolu

$$\lambda_0 = 272\,\text{m}\mu, \qquad \Delta\lambda_\alpha = 3\,\text{m}\mu, \qquad \Delta\lambda_\beta = 2\,\text{m}\mu,$$

et par suite

$$\lambda_{calc} = 272 + 3\alpha + 2\beta\ (\text{m}\mu). \tag{I}$$

Système à six incréments. — On trouve dans ce cas

$$\Delta\lambda_{\alpha_1} = 1,5, \qquad \Delta\lambda_{\alpha_2} = 5,5, \qquad \Delta\lambda_{\alpha_3} = 3,5,$$
$$\Delta\lambda_{\beta_1} = 2, \qquad \Delta\lambda_{\beta_2} = 2,5, \qquad \Delta\lambda_{\beta_3} = 5$$

et

$$\lambda_{calc} = 272 + 1,5\alpha_1 + 5,5\alpha_2 + 3,5\alpha_3 + 2\beta_1 + 2,5\beta_2 + 5\beta_3. \tag{II}$$

Nous donnons ici, à titre d'exemple, les valeurs de λ_{obs} et λ_{calc} d'après les formules (I) et (II), pour une série de tertiobutylcétones tBu—CO—R :

R.	λ_{obs} (mμ).	Système à deux incréments. λ_{calc}	Écart.	Système à six incréments. λ_{calc}	Écart.
Me	282,5	281	+ 1,5	282,5	0
Et	284	284	0	284	0
Pr	286	286	0	286	0
iPr	289	287	+ 2	289,5	— 0,5
iBu	288	288	0	288,5	— 0,5
tBu	294	290	+ 4	293	+ 1
néoPent	293,5	290	+ 3,5	293,5	0
diEtMe	292	291	+ 1	293,5	— 1,5

Pour l'ensemble des cétones étudiées, l'écart moyen entre λ_{obs} et λ_{calc}, avec le système à deux incréments, est de $\pm$ 1,5 mμ, l'écart maximum pouvant atteindre 4 mμ.

Dans le système à six incréments, ces écarts sont ramenés respectivement à $\pm$ 0,4 et 1,5 mμ.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) H. L. Mc Murry et R. S. Mulliken, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **26**, 1940, p. 312.

(2) H. L. Mc Murry, *J. Chem. Phys.*, **9**, 1941, p. 231.

([3]) F. O. Rice, *J. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1920, p. 727.
([4]) Scheibe, *Ber.*, 60, 1927, p. 1406.
([5]) Wolf, *Z. Phys. Chem.*, B 2, 1929, p. 39.
([6]) P. Ramart-Lucas, *Traité de Chimie organique*, (V. Grignard), 2, 1948, p. 124.
([7]) Mme Bruzau, *Ann. Chim.*, (11), 1, 1934, p. 257.
([8]) P. Maroni, *Thèse Doctor Rerum Naturalium*, Sarrebrück, 1955.
([9]) P. Maroni et J. E. Dubois, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 126.
([10]) P. Maroni et J. E. Dubois, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 402.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Modes de réaction des protons de* 0,95 GeV *avec les noyaux légers et lourds de l'émulsion photographique.* Note (*) de M. **Georges Philbert**, présentée par M. Frédéric Joliot.

La comparaison des résultats obtenus dans l'exploration d'émulsions normales et diluées exposées à un faisceau de protons de 0,95 GeV permet de calculer les probabilités partielles de réaction avec émission de n particules chargées. La variation de cette probabilité en fonction de n est très différente pour les noyaux lourds (Br, Ag) d'une part, les noyaux légers (C, N, O) d'autre part.

La détermination des sections efficaces partielles des différents modes de réaction d'un proton avec un noyau léger (C, N, O) et avec un noyau lourd (Br, Ag), peut se faire par comparaison des libres parcours moyens pour chacun de ces modes de réaction dans des émulsions nucléaires de compositions différentes.

Nous avons exposé des émulsions G_5 4 × au faisceau de protons de 0,95 GeV du synchrotron de Birmingham. Elles ont été explorées le long de traces et en volume. A une réaction avec émission de n particules chargées correspond un événement np; déduction a été faite des événements $1p$ dus à des diffusions et des événements $2p$ dus à des collisions $p-p$ libre. D'autre part les nombres d'événements $1p$, $2p$, $3p$, obtenus par exploration en volume ont été normalisés d'après les résultats de l'exploration le long des traces.

Les valeurs expérimentales sont rassemblées dans le tableau I. Les résultats pour l'émulsion G_5 nor sont dus à Mc Keague ([2]).

1° *Sections efficaces partielles de réaction des protons de* 0,95 GeV *sur les noyaux légers* (C, N, O) *et lourds* (Br, Ag), *avec émission de n particules chargées.* — En utilisant les données relatives à la composition des émulsions G_5 nor et G_5 4 ×, il est facile de calculer, pour les noyaux légers d'une part, les noyaux lourds d'autre part, les sections efficaces $\sigma_n^{(r)}$ de réaction avec émission de n particules chargées. Ces sections efficaces sont données dans le tableau II.

2° *Calcul du nombre moyen de particules chargées émises par réaction.* — Des résultats du tableau I, se déduisent immédiatement les nombres moyens de particules chargées (protons, fragments, mésons π^+ et π^-) émises lors des réactions nucléaires avec un noyau léger ou un noyau lourd. On obtient ainsi :

$$\text{Noyaux légers : } \langle np \rangle = 5{,}03^{+0{,}2}_{-0{,}15};$$
$$\text{Noyaux lourds : } \langle np \rangle = 4{,}47^{+0{,}15}_{-0{,}2}.$$

TABLEAU I.

Nombre de branches.	G_5 4 × le long de traces.	G_5 4 × volume.	Total (longueur équivalente : 247,5 m).	G_5 nor Mc Keague (longueur : 320 m).
0	2	(4)	6	2
1	16	(30)	46	90
2	16	(30)	46	161
3	22	42	64	112
4	21	46	67	105
5	37	45	82	108
6	16	32	48	89
7	19	27	46	61
8	6	25	31	46
9	4	9	13	30
10	1	7	8	24
11	–	5	5	16
12	–	1	1	7
13	1	6	7	7
14	1	–	1	2
15	–	–	–	2
16	1	–	1	-

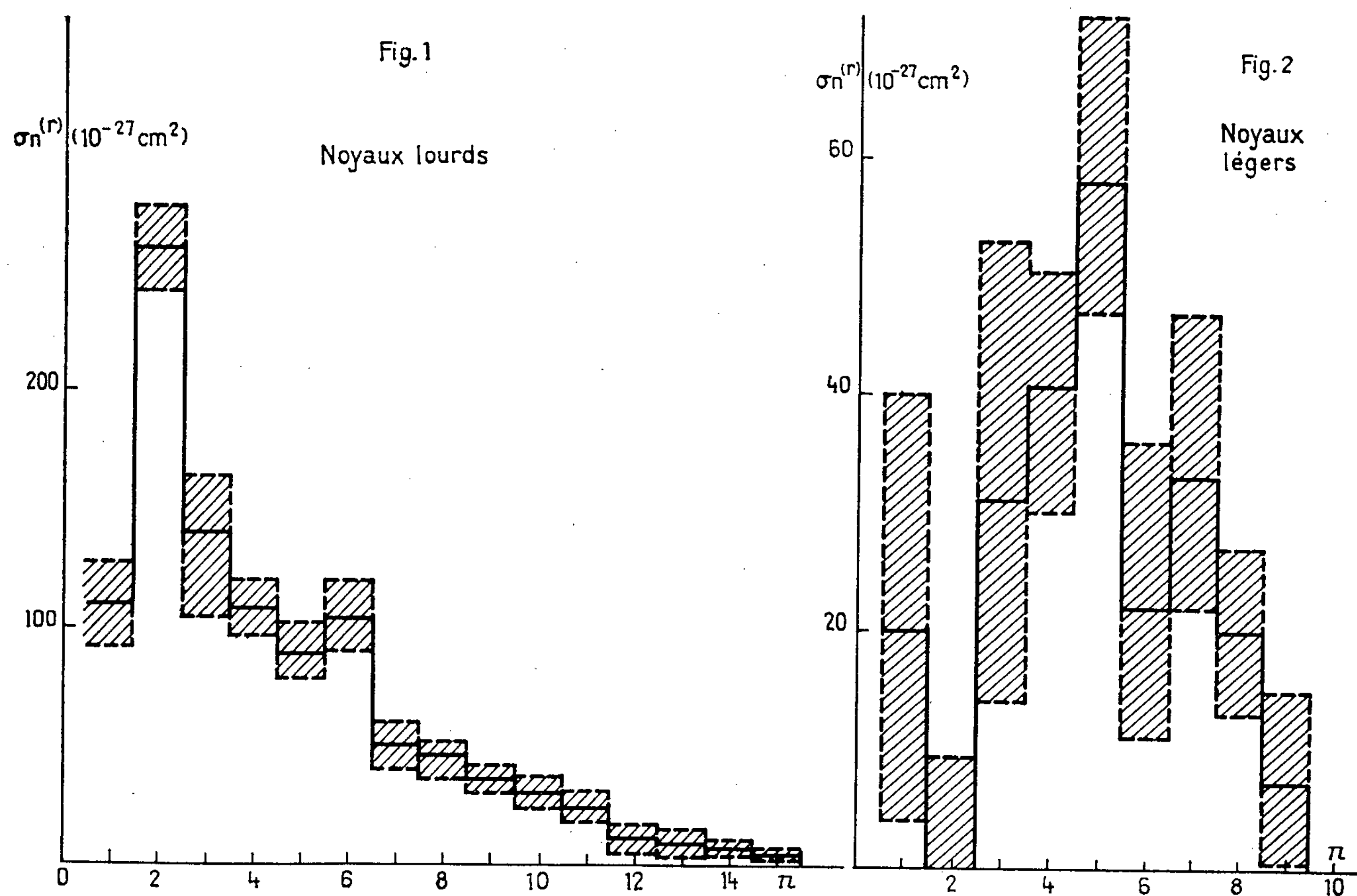
TABLEAU II.

Nombre de branches...	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7	8.
$\sigma_n^{(r)} \times 10^{27}$ cm² noyaux légers	20^{+20}_{-16}	11^{+20}_{-19}	31^{+22}_{-17}	$40,5^{+11}_{-10}$	58^{+14}_{-11}	$22,5^{+14}_{-11}$	33^{+14}_{-11}	$7,5^{+8}_{-7}$
$\sigma_n^{(r)} \times 10^{27}$ cm² noyaux lourds	110^{+21}_{-19}	260^{+19}_{-20}	138^{+25}_{-35}	109^{+11}_{-13}	88^{+15}_{-14}	104^{+12}_{-12}	50^{+11}_{-12}	123^{+10}_{-9}

Les valeurs obtenues sont, dans les deux cas, inférieures à celles données dans une Note précédente, et qui résultaient d'une exploration en volume : ceci en raison de l'omission d'événements 1*p*, 2*p* et 3*p* dans cette méthode de repérage.

3° *Discussion.* — La variation de la probabilité relative de réaction $\sigma_n^{(r)}$ avec émission de *n* particules chargées en fonction de *n* est représentée graphiquement (*fig.* 1 et 2). La conclusion la plus importante concerne la grande probabilité relative de réaction avec émission d'une ou de deux particules chargées dans les cas des noyaux lourds, sa probabilité beaucoup plus faible dans celui des noyaux légers. La valeur de $\sigma_n^{(r)}$ pour $n = 1$ relative aux noyaux légers est compatible avec les sections efficaces de réaction $^{12}C(p, pn)^{11}C$, $^{12}C(p, pn\pi^0)^{11}C$ dont la somme est de $\sim 20.10^{-27}$ cm² à 1 GeV [Symonds et al. ([3])] et l'idée que la somme des sections efficaces de réaction $^{16}O \rightarrow {}^{15}O$ de mêmes types serait également de cet ordre de grandeur. La valeur très faible de $\sigma_n^{(r)}$ pour

$n = 2$ ($< 9 \cdot 10^{-27}$ cm²) si elle ne provient pas d'une erreur statistique, pourrait indiquer une dissymétrie entre les interactions proton-neutron lié à un noyau léger et proton-proton.



Dans les cas des noyaux lourds pour $n \geq 3$, la probabilité relative de réaction avec émission de n particules chargées décroît régulièrement quand n augmente ; l'anomalie pour $n = 6$ est probablement due à une erreur statistique. Le résultat est en bon accord avec ceux de Lock (4) et al. et de McKeague (2). En ce qui concerne les noyaux légers, la variation de $\sigma_n^{(r)}$ avec n est sensiblement la même que celle que trouve McKeague par l'étude des étoiles de désintégration ayant une branche courte et correspondant à une émission de moins de dix charges élémentaires. Les valeurs des sections efficaces partielles obtenues permettent aussi de préciser un résultat antérieur (1) : la probabilité pour qu'un noyau léger excité par un proton de 1 GeV se désintègre en fragments dont le plus lourd est de masse supérieure à 4 (particule α) est inférieure à 0,25.

(*) Séance du 25 juin 1956.

(1) G. PHILBERT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2547.
(2) R. MCKEAGUE, Communication personnelle et *Proc. Roy. Soc.* (à paraître).
(3) W. E. BURCHAM, J. L. SYMONDS et J. D. YOUNG, *Proc. Phys. Soc.*, 68, 1955, p. 1 001.
(4) W. O. LOCK, P. V. MARCH et R. MCKEAGUE, *Proc. Roy. Soc.*, A 231, 1955, p. 368.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Spectres nucléaires quadripolaires des β, γ et δ hexachlorocyclohexanes.* Note de MM. **Jules Duchesne**, **André Monfils** et **Joseph Depireux**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons observé les fréquences de résonance des atomes Cl^{35} dans les molécules $C_6H_6Cl_6$ — β, γ et δ. Le spectrographe utilisé, fonctionnant en superréaction, permettait l'enregistrement automatique des spectres. Les mesures ont été effectuées par comparaison graphique au moyen d'un standard de fréquence d'interpolation General Radio 1110 A. Les erreurs pouvant affecter les résultats sont inférieures à 5 Kc. Les valeurs des fréquences sont rassemblées dans le tableau pour les températures de 77, 164,5 et 293° K.

	77° K.	164,5° K.	293° K.
β	37,099 Mc/s	37,009 Mc/s	36,790 Mc/s
γ	36,137	36,033	35,806
	36,365	36,238	35,962
	36,819	36,686	36,379
	36,891 (*)	36,746	36,419
	36,891 (*)	36,778	36,492
	37,343	37,176	36,822
δ	36,341	36,212	35,954
	36,689	36,536	36,225
	36,752	36,566	36,252
	36,861	36,686	36,365
	37,240	37,122	36,803
	37,932	37,674	37,263

(*) Raies confondues.

Les isomères γ et δ présentent chacun six raies, d'intensité faible, tandis que l'isomère β ne donne lieu qu'à une seule raie, d'intensité sensiblement plus marquée. Dans ce dernier cas, la simplicité du spectre doit dépendre partiellement de la haute symétrie de la molécule, les six atomes de chlore étant en position équatoriale. On constate qne les multiplets, qui sont situés dans la région de 37 Mc, s'étendent sur un domaine de fréquence allant jusqu'à 1,6 Mc pour l'isomère δ à 77°K. Cette extension est considérable si l'on tient compte de la similitude apparente des six atomes de chlore. Il est remarquable cependant que, dans le cas de l'isomère γ, les distances interatomiques caractérisant les liaisons CCl s'élèvent, de leur côté, à 1,74, 1,75, 1,78, 1,79, 1,80 et 1,82 Å (1) (les valeurs correspondantes pour β et δ n'ont pas, à notre connaissance, été déterminées jusqu'ici). On constate, en outre, que l'on ne peut obtenir une corrélation satisfaisante entre les distributions relatives aux deux grandeurs qu'en adoptant le même sens pour leur variation. Dans cet exemple, l'augmentation des liaisons d'environ 0,08 Å correspond ainsi à une augmen-

tation des fréquences de 1,016 Mc (les deux effets sont relatifs à la température ordinaire). D'après une méthode récente ([2]), il est possible de déduire des seules données quadripolaires les variations de longueur des liaisons. En appliquant celle-ci au cas actuel, on trouve 0,15 Å pour l'augmentation totale des liaisons CCl, au lieu de 0,08 Å. Compte tenu de ce que la formule utilisée ([2]) n'est strictement valable que pour l'état gazeux et que des facteurs supplémentaires caractéristiques de l'état solide peuvent en limiter l'application, on ne pouvait s'attendre à un accord plus satisfaisant. Il est donc clair que l'augmentation des distances CCl au sein de la molécule en cause peut s'interpréter par une modification de la structure électronique de ces liaisons, qui implique un accroissement correspondant du pourcentage de structure covalente.

([1]) G. W. VAN VLOTEN, CH. A. KRUISSINK, B. STRIJK et J. M. BIJVOET, *Acta Crystallographica*, 3, 1950, p. 139.
([2]) J. DUCHESNE, *J. Chem. Phys.* (sous presse).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'influence de la structure d'une résine échangeuse de cations dans la séparation uranium-uranium* X. Note (*) de MM. **Roger Lumbroso** et **Jean Petit**, présentée par M. Francis Perrin.

Le rapport de séparation uranium-uranium X est beaucoup plus élevé en utilisant une résine échangeuse de cations à constitution chimique définie obtenue par polycondensation du phénol, de l'acide *p*-phénol sulfonique et du formaldéhyde, qu'en opérant sur les résines courantes, préparées par sulfonation directe d'un phénoplaste.

Au cours d'essais de séparation analytique entre l'uranium et d'autres cations au moyen de résines échangeuses de cations, des résultats aberrants nous ont amenés à étudier le comportement de l'uranium seul en utilisant comme éluant le thiocyanate d'ammonium.

L'acétate d'uranyle (en équilibre avec UX_1 et UX_2) en solution aqueuse (0,0125 N) est versé sur une colonne de résine provenant de la polycondensation entre le phénol, le formaldéhyde et l'acide phénol parasulfonique ([1]).

Après passage sur la colonne ($l = 15$ cm, $D = 0,7$ cm, grosseur de grains 0,051 à 0,017 cm) et lavage de celle-ci, le dosage, tant pondéral que radiochimique des solutions effluentes montre que la totalité de l'uranium a été retenue par la résine utilisée sous forme acide.

L'élution ultérieure a été effectuée par des solutions aqueuses de thiocyanate d'ammonium, en étudiant l'influence de leur concentration. Quelle que soit la valeur de celle-ci, la totalité de l'uranium n'est pas éluée. Il est nécessaire pour ce faire, après lavage à l'eau de la résine, d'employer une solution chaude (70° C) d'acide chlorhydrique concentrée (6N).

Les éluats respectifs sont alors transformés en oxyde U_3O_8 par les procédés habituels, puis pesés. Après transformation en nitrate d'uranyle, leur activité β est mesurée par rapport à un étalon, dans les quelques heures qui suivent.

Les résultats de ces expériences sont mentionnés dans le tableau ci-après.

	Éluat thiocyanate				Éluat acide			
	pesé		mesuré en β		pesé		mesuré en β	
	mg.	%.	cps.	%.	mg.	%.	cps.	%.
2 N	38,6	53,9	214	22,5	28,9	42,3	730	76,8
3N/2	43	63	220	23,2	29,3	42,9	797	84
N	36,6	53,6	196	20,6	28,9	42,3	707	74,4
N/2	36,7	53,8	184	19,4	30,6	44,8	754	79,4
N/4	27,5	40,3	205	21,6	41,2	61,2	745	78,4

L'examen des nombres prouve :

1° que la totalité de la masse d'uranium et de l'activité introduites sont éluées (sauf pour les éluats dilués) ;

2° qu'il n'y a pas concordance entre les quantités dosées pondéralement et celles dosées radiochimiquement. Le rapport activité %/poids % est inférieur à l'unité pour les éluats au thiocyanate, supérieur à l'unité pour les éluats acides.

3° ce dernier rapport est maximum pour une solution normale de thiocyanate (1,86).

Il y a donc une concentration relativement importante de l'activité dans les éluats acides.

La détermination de l'absorption moitié du rayonnement par des écrans d'aluminium indique dans tous les cas qu'il provient de l'émission de UX_2, ${}^{234}_{91}Pa$, ($\mu_{Al} = 17,7\ cm^{-1}$) ([2]).

Ce mode opératoire revient en fait à une concentration de l'uranium X_1, ${}^{234}_{90}Th$, à partir de l'uranium naturel. En effet, il est possible, en reprenant un éluat acide, d'obtenir après une seconde expérience, une concentration dans le même rapport. P. Radakhrisna ([3]) avait obtenu, dans cet ordre d'idées, une séparation uranium-thorium en utilisant l'uranium X comme élément traceur sans indiquer de rapport.

D'autre part, des essais menés dans les meilleures conditions sur les résines habituellement utilisées et obtenues par sulfonation directe d'une résine de condensation du phénol et du formaldéhyde ou par sulfonation d'un polystyrène, n'ont donné respectivement que des rapports de séparation de 1,12 et 1,13.

La structure chimique régulière de la résine que nous avons utilisée s'est donc montrée particulièrement favorable pour cette séparation, ainsi que pour d'autres déjà connues ([1]), ([4]).

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) G. Moralli, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° **26**, 1954, p. 265-289.

(2) Mme Z. V. Erchova, *J. Phys, Rad.*, **8**, n° 7, 1937, p. 501-504.

(3) *Thèse Doctorat d'État*, Paris, janvier, 1954.

(4) R. Lumbroso, *J. Rech. C. N. R. S.*, n° **22**, 1954, p. 36-39.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence d'un atome d'halogène sur la réactivité d'un autre halogène de la même molécule.* Note de Mmes **Germaine Thuillier** et **Pascaline Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cinétique des réactions d'échange isotopique entre l'ion I^- et les iodures de propyle et de triméthylène dans l'acétonitrile. — Les réactions d'échange isotopique entre l'ion I^- et les iodures de propyle et de triméthylène ont été étudiées à des températures comprises entre 22 et 52° C dans un thermostat réglé au 1/5e de degré. La technique adoptée est celle décrite par May et Giraudel (1). La séparation de l'iodure minéral et de l'iodure organique s'effectue par extraction à l'éther de ce dernier après addition d'eau au mélange réactionnel. On précipite l'iode dans les deux phases sous forme d'iodure d'argent et compare au compteur Geiger-Muller les activités de ces précipités à celle d'un étalon de radioiodure d'argent.

Les concentrations des solutions utilisées au cours de l'échange varient entre 10 mmol/l et 30 mmol/l. On a vérifié que les échanges étudiés correspondent à une réaction d'ordre deux. Ils se font donc probablement selon un processus bimoléculaire.

Le tableau suivant donne les valeurs des constantes de vitesse de l'échange $I^*Na—IC_3H_7$ et $I^*Na—I(CH_2)_3I$ dans l'acétonitrile.

		Température (°C).							
		22.	24.	28.	29,5	35.	36.	41,5.	52.
10^4 k. l. mol.	Iodure de propyle........	23,2	–	54	–	–	94,5	–	434
	Iodure de triméthylène...	–	52	–	46	87,6	–	167	390

Chaque constante de vitesse est représentée par la moyenne des valeurs obtenues en considérant huit intervalles de temps de contact différents. Les constantes de vitesse observées dans la réaction d'échange $I^*Na—I(CH_2)_3I$ ont été divisées par deux pour obtenir la constante de vitesse par atome d'iode.

Si l'on trace les courbes des $\log k$ en fonction de $1/T$ en utilisant la méthode des moindres carrés des écarts, la pente de ces droites permet d'atteindre les valeurs des énergies d'activation E et du terme A de la loi d'Arrhénius que l'on trouvera dans le tableau ci-dessous :

	IC_3H_7.	$I(CH_2)_3I$.
E (k cal/mol-g................	18,7	19
$\log_{10} A$......................	11,22	12,02

L'énergie d'activation de l'échange $I^*Na—IC_3H_7$ dans l'acétonitrile est

légèrement inférieure aux valeurs trouvées par H. Seelig et D. E. Hull (²) (20,77 kcal) et par Mc Kay (³) (19 kcal) pour le même échange dans l'alcool éthylique.

L'introduction d'un deuxième atome d'iode dans la molécule d'iodure de propyle en position γ par rapport au premier (iodure de triméthylène) ne modifie pas appréciablement l'énergie d'activation de la réaction d'échange isotopique avec le radioiodure de sodium.

Ce résultat est en accord avec les conclusions de Hine et coll. (⁴) concernant l'étude cinétique de la réaction de ces mêmes halogénures avec le thiophénolate de sodium.

Il est également compatible avec les calculs de C. Sandorfy et R. Daudel (⁵) qui montrent que dans une chaîne saturée l'effet d'un substituant ne se traduit que par une modification de l'ordre du millième d'électron dans la distribution des charges à partir du troisième carbone.

(¹) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 953.
(²) *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 940-948.
(³) *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 702-706.
(⁴) J. Hine, S. J. Thienson et Breder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2282-2284.
(⁵) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 93.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesures d'absorption dans les liquides par interférométrie ultrasonore. Détermination de l'absorption intrinsèque d'une macromolécule en solution.* Note (*) de M. **Roger Cerf** et Mlle **Eva Mayer**, transmise par M. Gabriel Foëx.

L'interféromètre de Pierce a été utilisé récemment pour étudier l'absorption des ultrasons par les solutions diluées de macromolécules (¹). Nous avons simplifié le dispositif expérimental et accru considérablement la sensibilité, de sorte qu'il est devenu possible de déterminer *l'absorption intrinsèque* d'une macromolécule en solution d'une façon rapide et sûre.

1. Tout d'abord, pour déterminer le coefficient d'absorption d'un liquide nous mesurons la résistance électrique motionnelle R du quartz émetteur pour une série de résonances de l'ensemble quartz-liquide-réflecteur.

Pour chacune de ces résonances, c'est-à-dire pour chacune des épaisseurs du liquide égale à $(2n+1)\lambda/4$, on a

$$R=\left(Z_0^2-\frac{1}{C_0^2\omega_0^2}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{1}$$

ω_0 est la pulsation de résonance; Z_0 est l'impédance à la résonance du quartz et C_0 sa capacité statique. (Cette dernière s'obtient facilement à partir d'une courbe de résonance telle que celle de la figure 1, où l'on a porté l'impédance

du quartz dans l'air en fonction de la fréquence.) La mesure de R se ramène donc à celle de l'impédance Z_0.

Les impédances ont été déterminées ici simplement en mesurant la tension aux bornes du quartz (à l'aide d'un voltmètre électronique) ainsi que le courant qui le traverse (à l'aide d'un couple thermoélectrique).

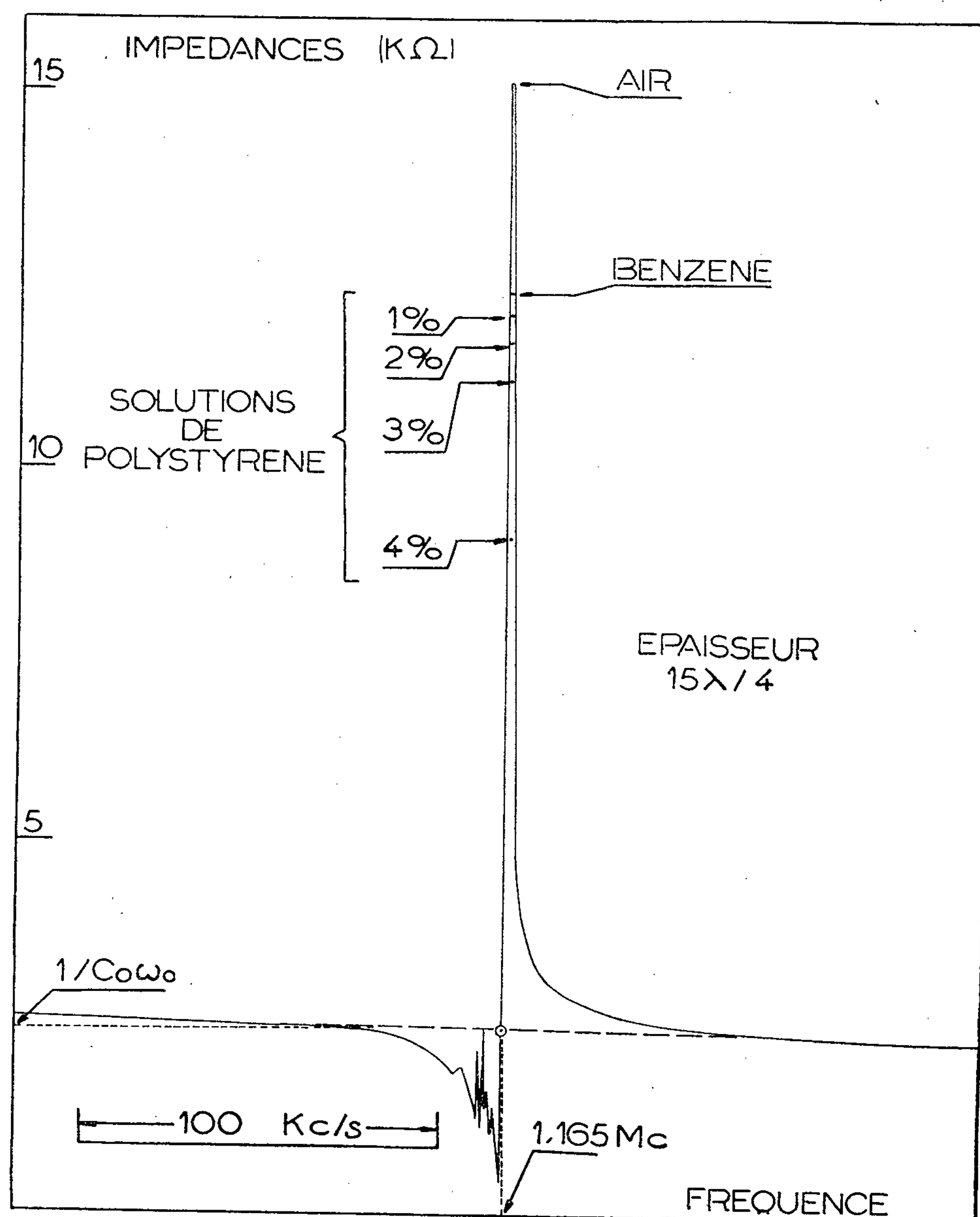


Fig. 1.

Ayant mesuré R pour une série de pointes de résonance, on porte R/Ra (où Ra représente la résistance électrique motionnelle du quartz dans l'air) en fonction de l'épaisseur du liquide (exprimée en quarts de longueur d'onde). On obtient ainsi une courbe C qui a la forme d'une exponentielle et qui dépend des caractéristiques du quartz, du liquide et du réflecteur. Le calcul nous a montré que l'ordonnée à l'origine de la courbe C est fonction des propriétés du réflecteur, tandis que la pente initiale p de la courbe fournit directement le coefficient d'absorption α du liquide. D'ailleurs, pour des produits peu absorbants et des épaisseurs faibles de liquide, la courbe C se confond prati-

quement avec une droite. Nous avons obtenu l'expression suivante de α :

$$\alpha = \frac{p\Theta}{\rho V^2 R_a N_0 S}, \qquad (2)$$

avec

$$\Theta = 9.10^{11}\left(\frac{8\delta\rho_0 V_0^2}{\Delta}\right)^2, \qquad (3)$$

N_0 est la fréquence de résonance; V est la vitesse de propagation du son dans le liquide, ρ sa densité; S est la surface du quartz, δ sa constante piézoélectrique, Δ sa constante diélectrique; V_0 et ρ_0 sont les quantités V et ρ pour le quartz.

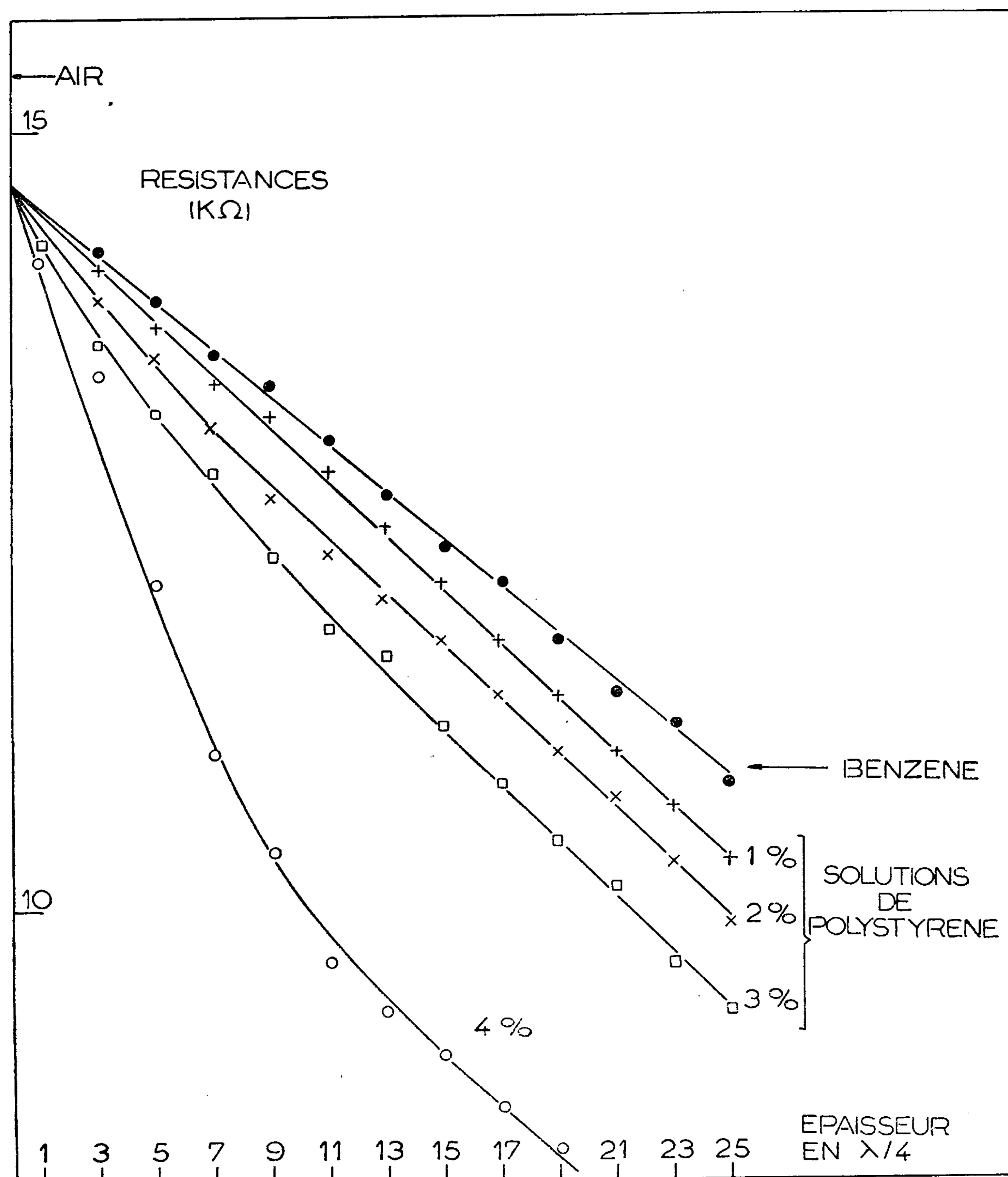


Fig. 2.

Nous avons obtenu de cette manière pour le benzène, sans précautions spéciales ni corrections, avec $N_0 = 1,165$ Mc, la valeur $\alpha/N_0^2 = 800.10^{-17}$ qui

est sensiblement la moyenne des valeurs (d'ailleurs assez dispersées) obtenues par d'autres auteurs avec des méthodes très diverses.

La pointe de résonance obtenue pour une couche de benzène d'épaisseur $15\lambda/4$ est indiquée sur la figure 1. Sur la figure 2 on a porté R en fonction de l'épaisseur de la lame liquide.

II. Pour déterminer le coefficient d'absorption intrinsèque $[\alpha]$ d'une macromolécule, on détermine α pour une série de solutions diluées. On définit pour chaque concentration l'absorption spécifique (comme une viscosité spécifique) par la relation $\alpha_{sp} = (\alpha - \alpha_0)/\alpha_0 c$, α_0 désignant maintenant le coefficient d'absorption du liquide pur (ici le benzène); c est la concentration de la solution exprimée en grammes par centimètre cube. Le coefficient d'absorption intrinsèque de la macromolécule est $[\alpha] = \lim(\alpha_{sp})_{c=0}$. On a porté sur les figures 1 et 2 des résultats obtenus avec quatre solutions d'un polystyrène de masse moléculaire $M = 390\,000$. Les concentrations étaient respectivement 4-3-2-1 g/100 cm^3. On voit que les courbes de la figure 2 ont même ordonnée à l'origine; α a été déterminé à partir de la pente initiale par la formule (2). On peut encore mesurer α_{sp} à des concentrations inférieures à 1 %, et l'extrapolation à concentration nulle fournit la valeur $[\alpha] = 12$ c.g.s.

Nous allons utiliser la méthode que nous venons de décrire pour étudier systématiquement l'absorption intrinsèque des macromolécules, avec l'espoir de préciser nos connaissances sur la mécanique interne de ces systèmes.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) R. Cerf et G. Laville, *Congrès sur les ultrasons*, Marseille, 1955; *J. de Chimie Phys.*, 53, 1956, p. 292; concernant l'application de cette méthode aux liquides purs, *cf.* également la communication de G. Laville au même Congrès.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la préparation de gros cristaux de zirconium et la détermination de l'orientation des précipités d'hydrure de zirconium.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Langeron** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons mis au point une nouvelle méthode de préparation de gros cristaux de zirconium (1) par passage en phase β et recuit prolongé en haut de la phase α. Ces gros cristaux nous ont servi à la détermination par rayons X des indices du plan de précipitation de l'hydrure de zirconium.

Nous avons essayé la méthode de l'écrouissage critique sur des plaquettes de zirconium laminé recuit. C'est pour un tractionnement de 2 % environ que les cristaux obtenus furent les plus gros. Cependant, après 50 h de recuit à 820° C, ils ne dépassaient pas quelques millimètres carrés. H. J. Luetzow (2) n'avait pas obtenu plus de résultats par cette méthode

mais Rapperport ([3]) avait obtenu des cristaux de 0,5 à 1 cm de long par recuit d'un mois à 850° C. Nous avons donc mis au point une autre méthode.

Si l'on porte en phase β une éprouvette et qu'on la refroidisse à 150°/h, elle a la structure classique du zirconium ayant subi la transformation allotropique. Si l'on effectue alors un recuit prolongé en haut de la phase α il se développe de gros grains. Nous avons affaire à une recristallisation secondaire et cette méthode permet la préparation de cristaux de 1 cm² sur des plaquettes de 1 mm d'épaisseur.

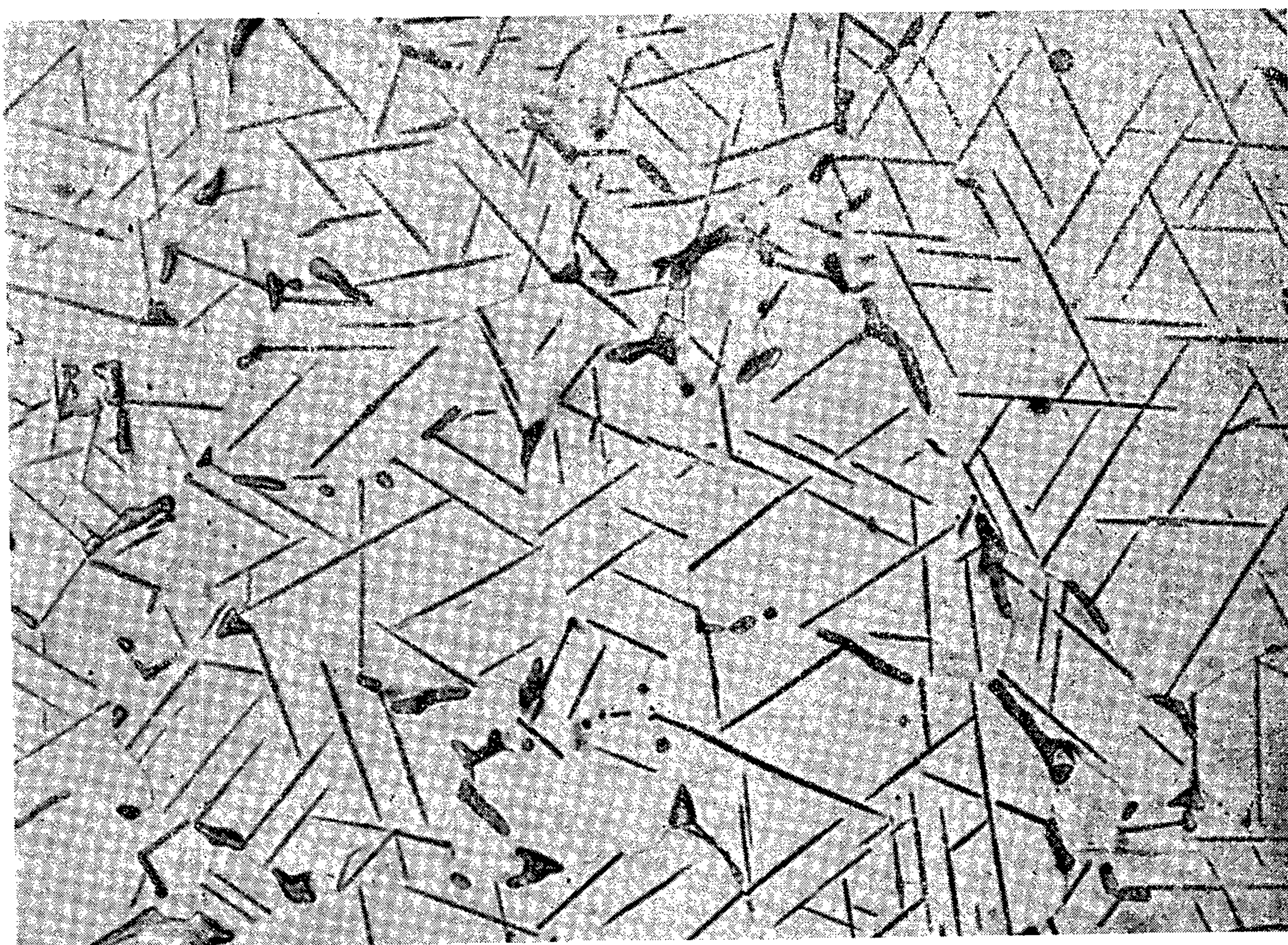


Fig. 1.

Le zirconium poli électrolytiquement dans le bain acétoperchlorique de H. P. Roth ([4]) se colore par oxydation à l'air ou dans un bain de sel ([5]). L'oxydation au bain de sel est préférable parce que plus régulière. La température optima est de 650° C. Il suffit d'immerger l'échantillon pendant 1 mn environ, de le laisser refroidir à l'air et de le laver à l'eau pour dissoudre le sel restant. La couleur de la couche d'oxyde formée varie pour les différents cristaux. La teinte est uniforme sur toute la surface de cristaux de 1 cm². La méthode présente sur celle de R. D. Misch et E. S. Fisher ([6]) l'avantage de donner toutes les colorations possibles.

Le polissage électrolytique du zirconium met en évidence des lamelles d'une seconde phase. Ces lamelles précipitent quelquefois aux joints de

grains mais le plus souvent à l'intérieur des cristaux, parallèlement à certaines directions : nous avons affaire à une structure de Windmanstätten (*fig.* 1). Ces précipités sont décrits dans la bibliographie comme étant des précipités d'hydrure. W. C. Mudge (7) a en effet montré qu'à la température ambiante la solubilité de l'hydrogène dans le zirconium n'était que de 0,09 atome %, soit 10 p. p. m. Le zirconium, même van Arkel, s'il n'a pas été traité spécialement, renferme toujours une quantité d'hydrogène supérieure à cette teneur. Un recuit de 1 mn à 400° C

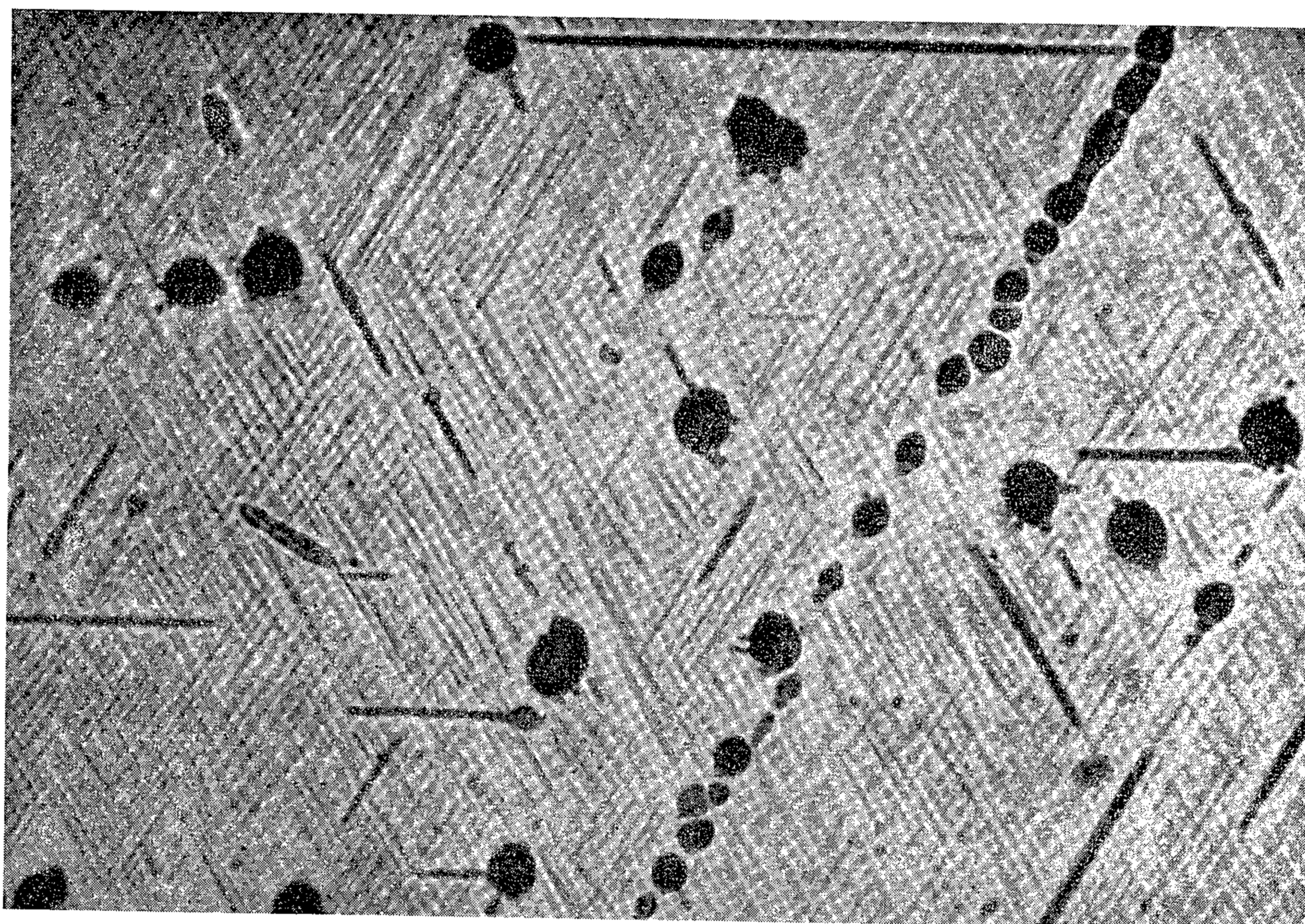


Fig. 2.

suffit pour redissoudre cet hydrure, par trempe à l'eau on maintient l'hydrogène en solution : les précipités disparaissent. Par un nouveau recuit à 400° C et un refroidissement lent, les précipités réapparaissent parallèlement à leurs anciennes traces, ce qui confirme l'existence de lois cristallographiques.

Dans un même cristal, les directions des précipités sont au maximum au nombre de trois. En admettant que ce soient les intersections de plans cristallographiquement équivalents avec la surface de l'éprouvette, on peut déjà conclure que les plans de précipitation sont du type $\{10\bar{1}n\}$ ou $\{11\bar{2}n\}$, sinon il existerait six directions.

La détermination du plan de précipitation a été réalisée par l'étude

des traces sur une seule face en utilisant une méthode analogue à celle de R. W. Cahn (8) pour la détermination des macles dans l'uranium. L'étude des traces sur deux faces est rendue impossible par la faible épaisseur des éprouvettes utilisées.

Si l'on porte au centre d'une abaque de Wulf le pôle de la surface d'un cristal, les lieux des pôles des plans de précipitation seront des droites passant par le centre et faisant entre elles les mêmes angles que les traces des précipités (ce sont en effet les normales à ces traces). En faisant alors les rotations nécessaires pour amener les pôles principaux (0001) et $\{10\bar{1}0\}$ déduits du diagramme de Laüe en coïncidence avec le stéréogramme standard, les lieux deviennent des grands cercles. En utilisant les éléments de symétrie tous les grands cercles se coupent au voisinage des pôles de plans du type $\{10\bar{1}0\}$.

La phase hydrure précipite donc selon les plans du type $\{10\bar{1}0\}$, ce sont les plans du prisme hexagonal de première espèce. Ceci se vérifie d'ailleurs aisément : le plan $\{10\bar{1}0\}$ est aussi le plan de glissement du zirconium. Par traction de l'éprouvette, on constate que les lignes de glissement sont toujours parallèles aux traces des précipités (*fig.* 2).

Inversement, si dans un cristal les trois traces de précipités existent, on peut déduire l'orientation du cristal de la mesure des angles que font les précipités entre eux. Ceci est intéressant pour les cristaux qui sont trop petits pour faire des diagrammes de Laüe. On peut par cette méthode déterminer l'orientation de cristaux inférieurs à 1/100e de millimètre carré. Si l'on porte sur une même projection stéréographique les pôles principaux obtenus, soit par rayons X, soit par la méthode des précipités, la concordance s'obtient à $\pm 2^\circ$.

L'hydrure peut également précipiter sous forme de globules dispersés à l'intérieur des grains. Ces globules sont bien de l'hydrure car ils disparaissent par trempe à l'eau depuis 400° C.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) Toutes les études ont été faites sur du zirconium van Arkel de diverses origines.

(2) *U. S. Atomic Energy Commission Publ.*, 1953, ANL 5164.

(3) *Acta Met.*, 3, (2), 1955, p. 208.

(4) *Metal Progress*, 58, 1950, p. 709.

(5) Mélange de chlorures alcalins et alcalinoterreux.

(6) *Acta Met.*, 4, (2), 1956, p. 222.

(7) *Symp. Amer. Soc. Metals, Zirconium and Zirconium Alloys*, Cleveland, 1953.

(8) *A. E. R. E. Harwell*, juillet 1951, M. H. H. D. 528.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'influence de certains atomes étrangers sur la polygonisation de la solution solide aluminium-zinc.* Note (*) de M. **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

La solution solide aluminium-zinc préparée avec des métaux purs polygonise facilement après écrouissage faible suivi d'un recuit. La présence de certains atomes étrangers empêche la polygonisation et permet la préparation de cristaux de grande dimension, comme dans le cas de l'aluminium et du fer très purs.

Dans une étude antérieure (1), nous avons montré le rôle important de faibles concentrations en certaines impuretés métalliques sur la polygonisation de l'aluminium pur. Il nous a paru intéressant d'étendre cette recherche à la solution solide d'aluminium-zinc. On sait en effet (2) que cet alliage, préparé à partir de métaux purs, recristallisé à petits grains après un écrouissage par laminage de l'ordre de 80 %, présente la sous-structure de polygonisation si on lui fait subir un écrouissage par allongement de quelques pour-cent et un recuit à 570° C.

Dans le cas de l'aluminium pur, des additions de fer et de lithium à des teneurs d'environ 0,04 % en poids s'étaient révélées particulièrement actives pour l'inhibition de la polygonisation dans des conditions que nous avions précisées. Nous avons donc envisagé plus particulièrement le rôle de ces deux impuretés dans le cas de la solution solide d'aluminium-zinc. A partir de métaux purs (aluminium : 99,995 % et zinc : 99,99 %) nous avons préparé la série d'alliages suivants :

1° un alliage témoin aluminium-zinc à 10 % de zinc et ne renfermant pas d'addition;

2° un alliage contenant 10 % de zinc et 0,05 % de fer;

3° un alliage contenant 6 % de zinc et 0,15 % de fer;

4° un alliage contenant 6 % de zinc et 0,10 % de lithium.

Ces alliages sont d'abord homogénéisés par une série de laminages à 450° C alternés avec des recuits de 24 h à 570° C, puis laminés à froid de 5 à 1 mm. Les éprouvettes sont recristallisées à petits grains par un chauffage de 6 h à 550° C, écrouies de 2 % par allongement, recuites pendant 24 h à 570° C et trempées à l'air. L'observation se fait par micrographie après polissage électrolytique et éventuellement après une attaque à l'acide fluorhydrique à 10 % suivie de la dissolution par l'acide chromique de la couche brune formée.

Les deux premiers alliages présentent le phénomène de polygonisation et les cristaux obtenus ne dépassent qu'exceptionnellement quelques millimètres carrés. Par contre, les deux autres alliages ne présentent plus de sous-structure et la taille des cristaux atteint plusieurs centimètres

carrés; si l'on utilise un four à translation pour le second recuit de recristallisation, on obtient des éprouvettes monocristallines. Toutefois, pour l'alliage à 0,10 % de lithium, un chauffage supplémentaire de 80 h à 570° C fait apparaître la sous-structure à l'intérieur du monocristal. Ceci est dû à l'élimination du lithium de la solution solide et à son rassemblement dans la couche d'oxyde sous forme d'aluminate de lithium. L'apparition de la polygonisation a été également révélée par l'examen des cristaux aux rayons X par la méthode de Guinier et Tennevin. Par contre, ni la micrographie ni les rayons X ne montrent une évolution de l'alliage à 0,15 % de fer, même après un chauffage supplémentaire de 220 h à 600° C.

En conclusion, cette étude confirme le rôle important des impuretés dans la polygonisation de la solution solide, rôle qui a déjà été mis en évidence dans le cas de l'aluminium et du fer très purs ([3]). De plus, comme dans le cas du fer pur, la polygonisation étant empêchée par l'introduction d'une impureté, la préparation de monocristaux d'écrouissage critique devient à nouveau possible. Il faut encore souligner que dans le cas de la solution solide étudiée, une concentration de 0,05 % en poids de fer n'a pas d'influence sur la polygonisation : la concentration en impuretés nécessaire pour bloquer les dislocations semble donc devoir être nettement plus grande que celle qu'exige le même phénomène dans l'aluminium pur. Notons qu'on retrouve ce rôle particulier des atomes de fer dans le phénomène du durcissement structural des solutions solides aluminium-zinc ([4]).

(*) Séance du 2 juillet 1956.

([1]) J. MONTUELLE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1304.

([2]) P. LACOMBE et A. BERGHEZAN, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 2152.

([3]) J. TALBOT, C. DE BEAULIEU et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 818.

([4]) J. HÉRENGUEL et G. CHAUDRON, *Revue de Métallurgie*, 41, 1944, p. 33.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les arséniates de sodium et sur la nature des pseudophosphates, arséniates et vanadates trisodiques.* Note (*) de M. **HENRI GUÉRIN**, présentée par M. Paul Lebeau.

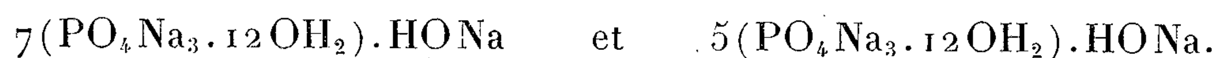
Plusieurs auteurs ont déjà étudié le système : $As_2O_5—ONa_2—OH_2$. Dès 1927, A. Rosenheim et S. Thon ([1]), examinant le domaine acide à 0°, indiquent comme phases stables : $As_2O_5.4OH_2$, $AsO_4NaH_2.OH_2$ et $AsO_4Na_2H.12OH_2$. En 1937, H. Menzel et W. Hagen ([2]) reprenant à 25°, l'étude des mélanges dont les solutions contiennent moins de 40 % de As_2O_5 caractérisent les trois orthoarséniates $AsO_4NaH_2.OH_2$, $AsO_4Na_2H.7OH_2$ et $AsO_4Na_2.12OH_2$ mais constatent que ce dernier sel n'est stable qu'au contact des solutions caractérisées par un rapport moléculaire ONa_2/As_2O_5 compris entre 2,29 et 2,52 ; en présence de solutions plus riches en soude, les

arséniates présenteraient des compositions variables comme s'il s'agissait de solutions solides tendant vers une composition limite dont le rapport ONa_2/As_2O_5 serait 3,25.

H. Menzel et E. Sahr [3] qui avaient observé un phénomène analogue avec le phosphate trisodique [4] désignent sous le nom de pseudo-sels ou sels ψ, ces sels de composition anormale mais dont l'aspect cristallin, et les spectres de rayons X, sont identiques à ceux des orthosels normaux; ils résulteraient de la substitution par de la soude d'une partie de l'eau d'hydratation; le sel, ayant la composition limite, serait : $AsO_4Na_3[0{,}25\,HONa/11{,}75\,OH_2]$. En présence de solutions titrant plus de 27,2 % de ONa_2, ce sel ψ serait moins hydraté.

En 1939, M. T. Serebrennikova [5] reprend l'examen de l'ensemble du système à 30° et caractérise un nouvel arséniate $2As_2O_5.ONa_2.5OH_2$, puis les trois orthosels mono-, bi- et trisodiques et, en accord avec Menzel, elle constate que les sels en équilibre avec des solutions titrant moins de 10 % de As_2O_5 ont des rapports moléculaires ONa_2/As_2O_5 supérieurs à 3. Elle estime qu'il s'agit de solutions solides tendant vers la composition limite $3(AsO_4Na_3).HONa.xOH_2$, rappelant celle de l'hydroxyapatite et qui serait celle de tous les cristaux en équilibre avec les solutions titrant de 3,22 à 0,41 % de As_2O_5 : au-delà de cette concentration, elle présume l'existence du sel basique : $AsO_4Na_3.HONa.10OH_2$.

L'hypothèse de la formation de solutions solides était toutefois en désaccord avec la constance des spectres constatée par Menzel comme par Serebrennikova et divers auteurs [6] qui ont repris l'étude du phosphate trisodique ψ suggèrent l'existence de complexes du type :



$$7(PO_4Na_3.12OH_2).HONa \quad \text{et} \quad 5(PO_4Na_3.12OH_2).HONa.$$

En présence de ces indéterminations et compte tenu de certaines anomalies constatées sur les diagrammes de Thon, de Menzel et de Serebrennikova, nous avons établi à nouveau le diagramme complet de ce système à 20°.

Le mode opératoire adopté est comparable à celui utilisé par nous dans des études analogues; nous avons toutefois opéré dans des flacons de polythène et avons analysé les solutions et les restes en dosant As_2O_5 par iodométrie et en déduisant la teneur en ONa_2 de la comparaison des résultats de l'iodométrie et d'un dosage acidimétrique.

Les nombreux essais effectués, nous ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Contrairement aux conclusions de Serebrennikova, l'*acide arsénique* $4As_2O_5.5OH_2$ n'existe qu'au contact de la solution titrant environ 70,5 % de As_2O_5 et les solutions contenant de 70.5 à 64 % de As_2O_5 (3 % de ONa_2) sont en équilibre avec le sel : $3As_2O_5.ONa_2.6OH_2$ qui constitue un type d'arséniate inconnu jusqu'ici.

2° Le *biarséniate monosodique* : $2As_2O_5.ONa_2.5OH_2$, caractérisé indépendamment par Serebrennikova et par nous-mêmes [7] est stable en présence des

solutions titrant 64 à 61 % de As_2O_5 (3 à 8 % de ONa_2.) Ce sel comme le précédent est hydrolysable.

3° L'*orthoarséniate monosodique* : $AsO_4NaH_2.OH_2$, dont le domaine s'étend largement (As_2O_5 : 61 à 41 %, ONa_2 : 8 à 14,5 %) est soluble : 199 g dans 100 g d'eau.

4° L'*orthoarséniate bisodique* : $AsO_4Na_2H.7OH_2$, également soluble : 85 g dans 100 g d'eau, est en équilibre en présence des solutions dont la teneur en As_2O_5 varie de 41 % (ONa_2 : 15 %) à 20 % (ONa_2 : 12,5 %).

5° Le domaine de stabilité de l'*orthoarséniate trisodique :* $AsO_4Na_3.12OH_2$ est très limité puisqu'il exige des solutions titrant de 20 % de As_2O_5 à 10,4 % (12,5 à 7,6 % de ONa_2), dont les rapports ONa_2/As_2O_5 sont compris entre 2,31 et 2,7.

6° Les solutions contenant 7 à 27 % de ONa_2 et de 9 à 0,2 % de As_2O_5 sont en équilibre avec un sel répondant sensiblement à la composition : $AsO_4Na_3.0,25\,HONa.24\,OH_2$, apparemment identique au point de vue cristallin à l'orthoarséniate trisodique.

7° Lorsque la concentration en ONa_2 varie entre 27 et 34 %, la phase solide est constituée, soit par des cristaux sans forme précise, soit par des cristaux à faces hexagonales, selon que l'on ajoute de l'arséniate bisodique à une solution de soude refroidie ou chaude. Les deux sortes de cristaux sans action sur la lumière polarisée paraissent correspondre à l'octohydrate de l'orthosel normal $AsO_4Na_3.8OH_2$.

8° En présence de solutions titrant plus de 34 % en ONa_2 il se forme de beaux cristaux octogonaux correspondant vraisemblablement au tétrahydrate de l'orthosel normal : $AsO_4Na_3.4OH_2$. Cet hydrate, instable, se transforme après un temps variable au contact des eaux-mères, en fines aiguilles correspondant à un trihydrate de l'orthosel normal : $AsO_4Na_3.3OH_2$, actif comme le précédent sur la lumière polarisée.

9° $NaOH.OH_2$ apparaît en tables hexagonales dans les solutions titrant plus de 40,5 % de ONa_2.

Ces conclusions, en désaccord sur certains points avec celles de Menzel et Serebrennikova, apportent des faits inédits en ce qui concerne les domaines extrêmes du système dans lesquels nous avons caractérisé les nouveaux composés :


$$3As_2O_5.ONa_2.6OH_2$$

$$AsO_4Na_3.8OH_2$$

$$AsO_4Na_3.4OH_2$$

$$AsO_4Na_3.3OH_2$$

Elles montrent également que le sel ψ de Menzel n'existerait qu'au contact de solutions de titres en soude bien déterminés et qu'il ne s'agirait pas de cristaux mixtes mais d'un composé défini comparable à l'hydroxyapatite, *tout se*

passant comme si une molécule de soude était liée à quatre molécules d'orthoarséniate trisodique. Des composés analogues apparaissant dans le cas des phosphates et des vanadates de sodium, on peut supposer que leur existence est liée à des questions de stéricité, et qu'ils constituent vraisemblablement des *composés d'inclusion* comparables à ceux isolés en chimie organique ([8]).

Une étude aux rayons X est entreprise afin de vérifier cette hypothèse que paraît confirmer la caractérisation de divers composés tels que : $4(AsO_4Na_3.12OH_2).ClNa$, obtenus en préparant l'arséniate trisodique en présence de chlorure de sodium et dans lesquels ClNa remplace HONa.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

([1]) *Z. Anorg. Chem.*, **167**, 1927, p. 1-20.

([2]) *Z. Anorg. Chem.*, **233**, 1937, p. 49-83.

([3]) *Z. Elektrochem*, **43**, 1937, p. 105-107.

([4]) Menzel et Müller ont constaté la même anomalie dans le cas des vanates de sodium, *Z. Anorg. Chem.*, **272**, 1953, p. 81-110.

([5]) *J. Chim. Appl.* (*U. R. S. S.*), **12**, 1939, p. 577-584.

([6]) R. N. Bell, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1949, p. 2901-2905; B. Wendrow et K. A. Kobe, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1952, p. 1439-1448; *Chem. Rev.*, **54**, 1954, p. 891-924.

([7]) H. Guérin et C. Maugé-Duc, *B. S. C.*, 1953, p. 441.

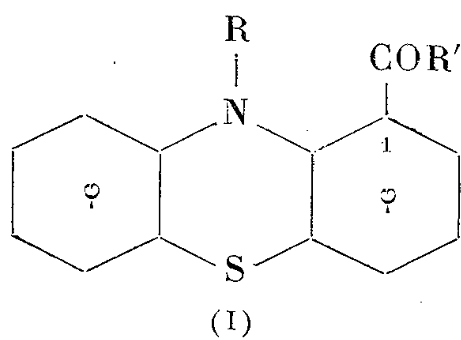
([8]) F. Bergen, Brevet allemand n° 869.070 (19 mars 1940) et F. Cramer, *Einschluss-Verbindungen* (Springer-Verlag), 1954.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réarrangements en série hétérocyclique. Synthèse de quelques monocétones dérivées d'alcoyl-10 phénothiazines*. Note (*) de Mlle **Germaine Cauquil**, Mme **Éliette Casadevall** et M. **André Casadevall**, présentée par M. Marcel Delépine.

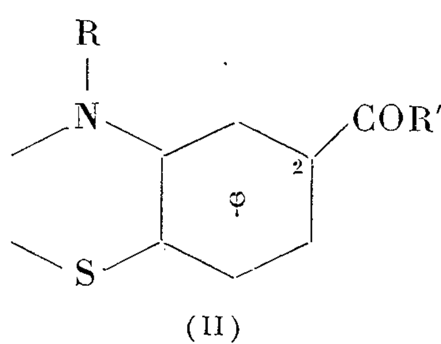
En vue d'étendre l'étude de la réactivité du noyau phénothiazinique, les auteurs synthétisent un certain nombre d'éthylone et benzylone alcoyl-10 phénothiazines.

Nous nous sommes proposé d'étudier la réactivité de monocétones dérivées de la méthyl-10 ou de l'éthyl-10 phénothiazine et de leurs oximes soumises, soit à la réaction de Schmidt, soit au réarrangement de Beckmann.

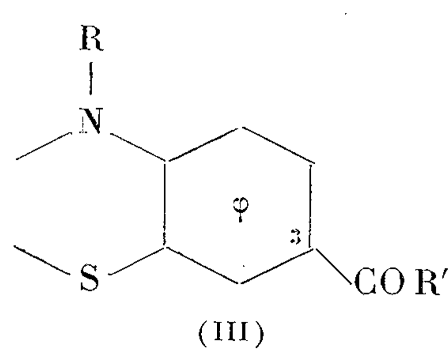
Nous décrivons ici les synthèses et identifications de quelques nouvelles cétones correspondant aux structures :



(I)



(II)



(III)

CÉTONES DE STRUCTURE (I). — (I*a*). *Éthylone-1 phénothiazine* $C_{14}H_{11}ONS$, [(I); R = H, R′ = CH_3]. — (I *a*) est obtenue directement par action de l'acétate de lithium sur le composé organolithien transitoire formé dans la réaction de la phénothiazine avec le *n*-butyl-lithium ([1]), $É_2$ 210-215°, aiguilles jaune orangé (alcool-acétone) F 100°; semicarbazone (S), aiguilles jaunes (alcool) F 230°; oxime (O) $C_{14}H_{12}ON_2S$, prismes jaune pâle (éther de pétrole) F 134° (calculé %, N 10,93; S 12,50; trouvé %, N 11,06-11,09; S 12,39).

(I*b*). *Éthylone-1 méthyl-10 phénothiazine* $C_{15}H_{13}ONS$, [(I); R = R′ = CH_3]. — Par action du sulfate diméthylique sur (I*a*), on obtient (I*b*), $É_2$ 213°, prismes jaune clair (alcool-acétone) F 88°; (S), grains incolores (benzène) F 215°; (O) $C_{15}H_{14}ON_2S$, prismes incolores (benzène ou éther de pétrole) F 180° (calculé %, N 10,37; S 11,85; trouvé %, N 10,40; S 11,84).

L'oxydation de (I*b*) par la méthode de King ([2]) fournit l'acide méthyl-10 phénothiazine carboxylique-1 $C_{14}H_{11}O_2NS$, petits cristaux jaune pâle (benzène) F 160° (calculé %, N 5,44; S 12,45; trouvé %, N 5,26; S 12,24); ester méthylique (E. M.), prismes jaune clair (alcool-acétone) F 92°; hydrazide (H) $C_{14}H_{13}ON_3S$, aiguilles blanches (alcool) F 195° (calculé %, N 15,49; S 11,81; trouvé %, N 15,46; S 11,85). On obtient le même acide par action du sulfate diméthylique sur l'ester méthylique de l'acide phénothiazine carboxylique-1 $C_{14}H_{11}O_2NS$, aiguilles jaune orangé (alcool-acétone) F 117° (calculé %, N 5,44; S 12,45; trouvé %, N 5,65; S 12,50). D'autre part l'oxydation haloforme de (I*b*) donne l'acide dioxo-5.5 méthyl-10 phénothiazine carboxylique-1 $C_{14}H_{11}O_4NS$, cristaux blancs (alcool méthylique) F 245°; (calculé %, N 4,84; S 11,07; trouvé %, N 4,70; S 11,17). (E. M), aiguilles cotonneuses blanches (alcool-acétone) F 200°; (H), aiguilles blanches (alcool) F 293° (calculé %, N 13,86; S 10,56; trouvé %, N 14,02; S 10,48). Cet acide est également obtenu par oxydation de l'acide méthyl-10 phénothiazine carboxylique-1.

(I*c*) *Benzylone-1 phénothiazine* $C_{19}H_{13}ONS$ (I; R = H, R′ = C_6H_5). — (I*c*) est synthétisé dans les mêmes conditions que (I*a*) en utilisant le benzoate de lithium, $É_3$ 270-272°, aiguilles rouge vif (alcool-acétone). F 91°; (O) $C_{19}H_{14}ON_2S$ petits prismes jaune clair (acétate d'éthyle) F 180° (calculé %, N 8,80; S 10,06; trouvé %, N 8,68; S 10,04). (I*c*) est aussi obtenu par réaction du phényl-lithium sur le sel de lithium de l'acide phénothiazine carboxylique-1.

(I*d*) *Benzylone-1 méthyl-10 phénothiazine* $C_{20}H_{15}ONS$(I, R = CH_3; R′ = C_6H_5). — Par action du sulfate diméthylique sur (I_c) on obtient (I*d*) $É_{0.5}$ 230°, cristaux prismatiques jaunes (alcool-acétone) F 107° (calculé %, N 4,41; S 10,09; trouvé %, N 4,42; S 10,03); (O) $C_{20}H_{16}ON_2S$, aiguilles jaunes (alcool) F 162° (calculé %, N 8,43; S 9,63; trouvé %, N 8,27; S 9,82). (I*d* est obtenu indépendamment par action du phényl-lithium sur le sel de lithium de l'acide méthyl-10 phénothiazine carboxylique-1.

CÉTONES DE STRUCTURE (II). — (II*a*) *Benzylone*-2 *phénothiazine* $C_{19}H_{13}ONS$ (II; R = H, R′ = C_6H_5). — La réaction de Friedel et Crafts entre le chlorure de benzoyle et l'acétyl-10 phénothiazine conduit, après saponification alcaline de la benzylon-2 acétyl-10 phénothiazine $É_3$ 288-290°, à (II *a*) paillettes jaunes (acétate d'éthyle) F 186° (calculé %, N 4,62; S 10,56; trouvé %, N 4,64-4,82, S 10,48); (O) $C_{19}H_{14}ON_2S$, aiguilles jaune pâle (alcool) F 238° (calculé %, S 10,06; trouvé %, S 10,17-10,28).

(II *b*) *Benzylone*-2 *méthyl*-10 *phénothiazine* $C_{20}H_{15}ONS$ (II; R = CH_3, R′ = C_6H_5). — La N-méthylation de (II *a*) au moyen de l'iodure de méthyle-méthanol à 120° en tube scellé, fournit (II *b*) $É_3$ 270° prismes jaunes (alcool-acétone) F 113°; (O) $C_{20}H_{16}ON_2S$ écailles blanches (alcool) F 180° (calculé %, N 8,43; S 9,63; trouvé %, N 8,31-8,46; S 9,62). (II *b*) est également synthétisé par réaction du phényl-lithium avec le sel du lithium de l'acide méthyl-10 phénothiazine-carboxylique-2 ([3]).

CÉTONES DE STRUCTURE (III). — (III*a*) *Benzylone*-3 *méthyl*-10 *phénothiazine*. $C_{20}H_{15}ONS$ (III; R = CH_3, R′ = C_6H_5). — La réaction du bromure de phényl-magnésium et du cyano-3 méthyl-10 phénothiazine ([4]) conduit après hydrolyse acide prolongée à (III*a*) écailles jaune pâle (alcool-acétone) F 170° (calculé %, N 4,41; trouvé %, N 4,69); (O) $C_{20}H_{16}O_2NS$, aiguilles jaunes (éther de pétrole-benzène) F 183° (calculé %, N 8,43; S 9,63; trouvé %, N 8,32; S 9,47).

(III*b*) *Éthylone*-3 *éthyl*-10 *phénothiazine* $C_{16}H_{15}ONS$ (III; R = C_2H_5, R′ = CH_3). — La réaction de l'acide éthyl-10 phénothiazine carboxylique-3 ([5]) avec le méthyl-lithium en excès fournit (III*b*) $É_{0,5}$ 228-230°, aiguilles jaunes, cotonneuses (benzène-éther de pétrole) F 74°; (O) $C_{16}H_{16}ON_2S$, écailles jaune pâle (alcool) F 190° (calculé %, N 9,86; S 11,27; trouvé %, N 9,77; S 11,35).

(III*c*) *Benzylone*-3 *éthyl*-10 *phénothiazine* $C_{21}H_{17}ONS$ (III; R = C_2H_5, R′ = C_6H_5). — On l'obtient par réaction du sel de lithium de l'acide éthyl-10 phénothiazine carboxylique-3 avec le phényl-lithium; $É_2$ 300°, aiguilles jaunes (alcool-acétone) F 110° (calculé %, N 4,23; S 9,67; trouvé %, N 4,22; S 9,88); (O) $C_{21}H_{18}ON_2S$ écailles jaune pâle (alcool) F 140° (calculé %, N 8,09; S 9,25; trouvé %, N 7,88; S 9,36).

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) H. GILMAN, D. A. SHIRLEY et P. R. VAN ESS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1944, p. 625.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1944, p. 894.

(3) G. CAUQUIL et A. CASADEVALL, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 909.

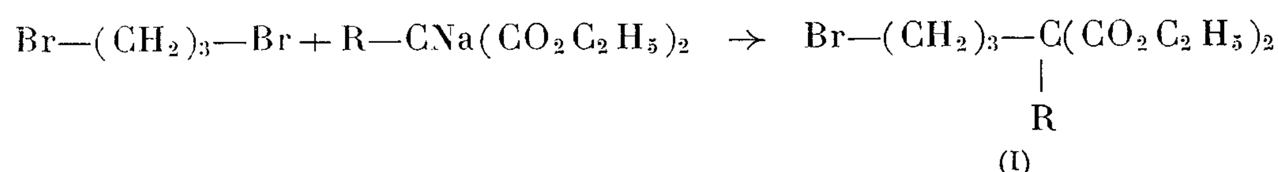
(4) G. CAUQUIL et A. CASADEVALL, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1061.

(5) G. CAUQUIL, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1998.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les acides α.α-diphényl α'-alcoylpiméliques et les α.α-diphényl α'-alcoylcyclohexanones.* Note (*) de M. **François Salmon-Legagneur** et Mme **Cécile Neveu**, présentée par M. Marcel Delépine.

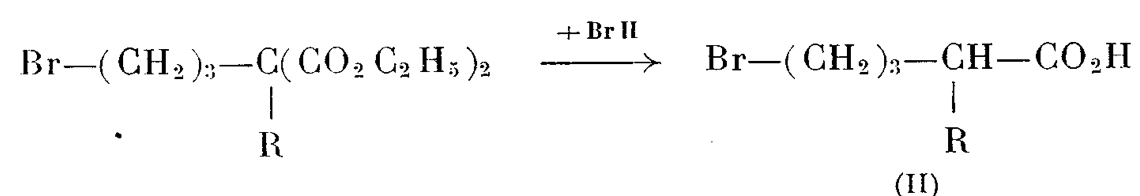
La méthode de préparation des acides α.α-diphénylés peut se généraliser encore davantage. En partant du bromure de triméthylène et des esters maloniques monosubstitués on en déduit une méthode de préparation des acides α-alcoylés ω-bromés puis des acides α.α-diphényl α'-alcoylpiméliques. La cyclisation de ces derniers peut constituer un procédé d'obtention des α.α-diphényl α'-alcoylcyclohexanones.

Dans une précédente Note ([1]), ([2]), l'un de nous a donné une méthode générale de préparation des acides α.α-diphénylés comportant deux processus différents, (A) et (B), et utilisant comme matière première de départ les halogénures de polyméthylène. Ainsi que nous le laissions prévoir, il devait être possible de généraliser encore davantage notre méthode en appliquant le processus (B), non plus à l'ester malonique, mais à ses dérivés monosubstitués du type $RCH(CO_2C_2H_5)_2$. Nos premiers essais ont porté sur le bromure de triméthylène que nous avons condensé par *semi-réaction* avec le dérivé sodé, soit de l'ester méthylmalonique, soit de l'ester éthylmalonique ($R = CH_3$ ou C_2H_5) suivant :



$$Br-(CH_2)_3-Br + R-CNa(CO_2C_2H_5)_2 \rightarrow Br-(CH_2)_3-C(CO_2C_2H_5)_2(R) \quad \text{(I)}$$

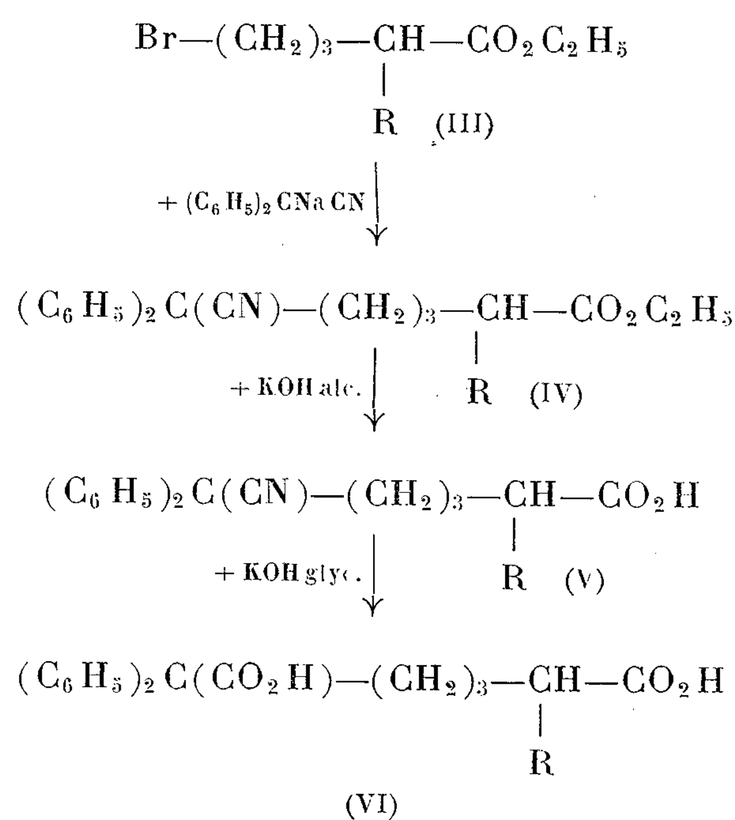
La condensation s'effectue lentement à froid en mélangeant en solution éthérée les deux substances réagissantes et en les laissant 48 h dans un frigidaire. Les rendements sont de l'ordre de 35 à 45 % en ester malonique substitué ω-bromé (I). En opérant convenablement on évite presque entièrement la formation du tétraester produit par réaction complète. Le passage à l'acide ω-bromé (II) se fait ensuite aisément par action de BrH à 48 % :



$$Br-(CH_2)_3-C(CO_2C_2H_5)_2(R) \xrightarrow{+BrH} Br-(CH_2)_3-CH(R)-CO_2H \quad \text{(II)}$$

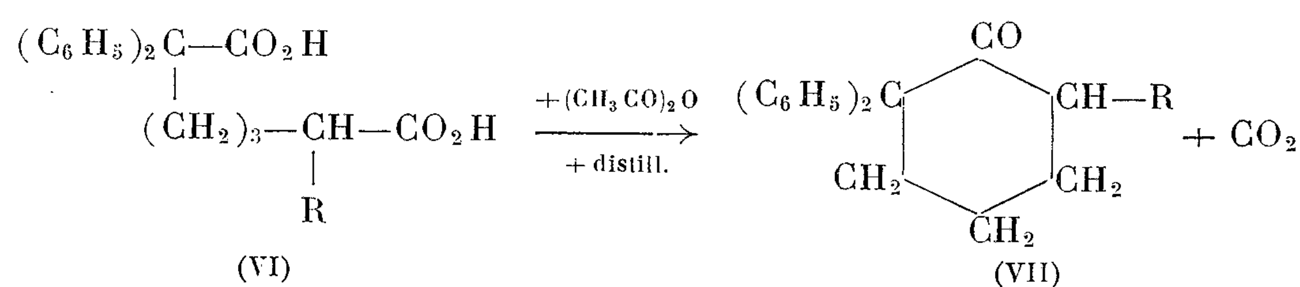
Il est clair qu'en étendant ces deux réactions à n'importe quel chlorure ou bromure de polyméthylène on disposerait d'une méthode générale de préparation des acides α-alcoylés ω-bromés peu connus ou inconnus jusqu'à présent. Dans le cas présent, nous avons ainsi préparé pour la première fois les acides α-méthyl- et α-éthyl-δ-bromovalériques (II) qu'il nous a été facile ensuite d'estérifier. Les esters éthyliques obtenus (III) ont été alors soumis aux diverses réactions utilisées dans notre méthode générale de préparation des acides

αα-diphénylés (1). Condensés avec le diphénylacétonitrile que l'on a sodé par $NaNH_2$, ils donnent les esters-nitriles αα-diphényl α'-alcoylpiméliques (IV), que l'on ne cherche d'ailleurs pas à isoler à l'état pur, mais que l'on met à saponifier en deux temps, d'abord par la potasse alcoolique en acide-nitrile correspondant (V), puis par la potasse glycolique en diacide (VI) :



Les résultats de cette condensation et de ces hydrolyses sont bons et nous avons ainsi préparé les acides α'-méthyl- et α'-éthyl- α.α-diphénylpiméliques avec des rendements globaux de 65 et 61 % calculés par rapport au diphénylacétonitrile de départ. Il importe de remarquer cependant qu'il faut dans la dernière opération de la saponification glycolique éviter toute surchauffe et ne pas prolonger la réaction au-delà du temps nécessaire; faute d'observer ces précautions, il y a décarboxylation partielle avec formation sans doute d'un monoacide ω.ω-diphénylé et baisse sérieuse du rendement. Les diesters neutres diméthyliques de chacun de ces diacides ont été préparés; ils se présentent sous forme liquide sans tendance semble-t-il, à la cristallisation. Les essais d'estérification partielle en vue d'avoir les deux types d'esters-acides possibles n'ont conduit qu'à des mélanges.

La distillation de chacun de ces deux diacides (VI) en présence d'anhydride acétique permet d'obtenir par décarboxylation les α.α-diphényl-α'-alcoylcyclohexanones (VII) non encore signalées jusqu'à présent :



Les rendements de cette dernière transformation ne sont cependant pas très

satisfaisants; si par la suite on parvient à les améliorer, cette réaction pourra constituer un moyen pratique d'obtention de ce type de cyclohexanones. Les α'-méthyl- et α'-éthyl- $\alpha.\alpha$-diphénylcyclohexanones (VII) sont des corps solides très bien cristallisés, relativement stables. Seule la cyclanone α'-méthylée donne aisément une oxime. Les essais d'oximation ou de formation de dinitro-2.4 phénylhydrazone sur la cétone α'-éthylée n'ont pas abouti jusqu'à présent.

On trouvera ci-dessous les constantes des nouveaux produits isolés dans ces synthèses :

	$R = CH_3$ (ou $n = 1$).	$R = C_2H_5$ (ou $n = 2$).
Ester γ-bromopropyl-alcoyl-malonique (I) $C_{10+n}H_{17+2n}O_4Br$...	É$_3$ 140°	É$_3$ 138-140°
Acide δ-bromo α-alcoylvalérique (II) $C_{5+n}H_{9+2n}O_2Br$........	É$_2$ 142°	liquide
Ester δ-bromo α-alcoylvalérique (III) $C_{7+n}H_{13+2n}O_2Br$......	É$_2$ 108-110°	É$_{12}$ 130°
Acide-nitrile (V) $C_{19+n}H_{19+2n}O_2N$........................	F 97°	F 114-115°
Diacide (VI) $C_{19+n}H_{20+2n}O_4$............................	F 145-146°	F 153-154°
Diester diméthylique du diacide $C_{21+n}H_{24+2n}O_4$............	É$_2$ 197°	É$_2$ 198°
$\alpha.\alpha$-diphényl α'-alcoylcyclohexanone (VII) $C_{18+n}H_{18+2n}O$....	F 99-100°	F 88-89°
Oxime correspondante $C_{18+n}H_{19+2n}ON$....................	F 210°	–

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) F. Salmon-Legagneur, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2320.

(2) F. Salmon-Legagneur, *Bull. Soc. Chim.*, 6e série, 1956, p. 411.

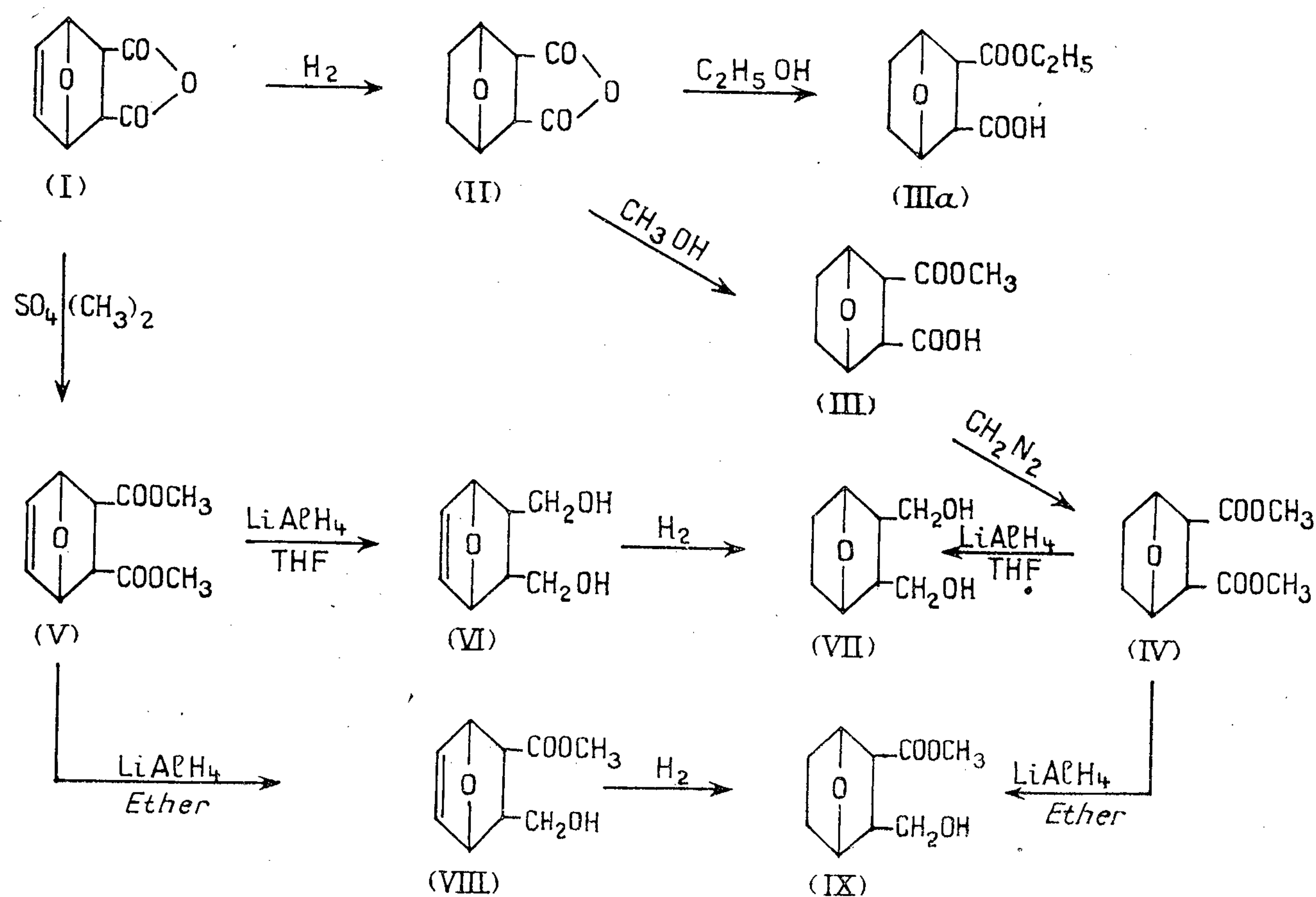
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des adducts de Diels et Alder. Réduction des esters.* Note (*) de MM. **Olivier Riobé** et **Jean Jolivet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les diesters des acides endoxo-3.6 tétrahydro Δ_4 phtaliques et endoxo-3.6 hexahydrophtaliques sont réductibles par l'hydrure de lithium-aluminium. En solution tétrahydrofurannique les deux fonctions sont réduites en alcool; en solution éthérée la réduction ne touche qu'une seule fonction.

L'hydrogénation catalytique de l'anhydride endoxo-3.6 tétrahydro Δ_4 phtalique (I) préparé par addition du furanne sur l'anhydride maléique, a été réalisée depuis longtemps (1). Sous l'action de l'alcool méthylique, l'hydrogénat (II) donne un ester acide (III) très caustique, que le diazométhane transforme en ester neutre (IV), extrêmement vésicant (2), F 80°,5.

Le manque de stabilité du dérivé d'addition (I) ne nous a pas permis d'obtenir les esters acides, alors que sur le produit hydrogéné (II) la réaction est générale. Dans les conditions indiquées par Diels et Alder, nous avons obtenu le *monoester éthylique* de l'*acide endoxo*-3.6 *hexahydrophtalique* (III *a*) : $C_{10}H_{14}O_5$, F 108°; calculé %, C 56,07; H 6,54; trouvé %, C 55,00; H 6,75.

Cependant, en agitant à froid, pendant 6 h, en solution potassique, un mélange de l'adduct (I) et de sulfate neutre de méthyle, nous avons pu préparer, avec un rendement de 60 %, le *diester méthylique* de l'*acide endoxo*-3.6 *tétrahydro* Δ_4-*phtalique* (V) : $C_{10}H_{12}O_5$, F 119°; calculé %, C 56,60; H 5,66; trouvé %, C 56,45; H 6,20. Ce diester, hydrogéné catalytiquement en présence de nickel Raney, redonne le produit (IV), F 80°, 5, qu'il faut manipuler avec d'extrêmes précautions en raison de son pouvoir vésicant, et dont c'est une nouvelle et plus abordable préparation.



Tous ces esters ont été préparés soigneusement pour étudier la réduction des fonctions esters en alcools, par l'emploi des hydrures mixtes. Avec l'hydrure de lithium-aluminium, la réaction évolue différemment suivant le solvant employé.

En solution tétrahydrofurannique, la réduction conduit à un diol. Le *diméthylol*-1.2 *endoxo*-3.6 *cyclohexène*-4 (VI) provenant de la réduction du dérivé (V), est un liquide très instable et impossible à isoler; par distillation il se scinde en furanne et *butène diol.* Mais il est caractérisé par sa *dinaphtyluréthane* ; $C_{30}H_{26}O_5N_2$, F 184°5; calculé %, C 72,87; H 5,26; N 5,66; trouvé %, C 72,25; H 5,50; N 5,70, et par son hydrogénat catalytique : le *diméthylol*-1.2 *endoxo*-3.6 *cyclohexane* (VII). Ce composé, provenant aussi de la réduction du dérivé (IV) par $LiAlH_4$, peut être distillé et recristallisé dans l'alcool : $C_8H_{14}O_3$, $É_{20}$ 177°, F 104°; calculé %, C 60,75; H 8,86; trouvé %, C 60,20; H 7,60.

Dinaphtyluréthane. — $C_{30}H_{28}O_5N_2$: F 196°; N % : calculé 5,64; trouvé 5,60.

En solution éthérée, et à la température ambiante, la réduction ne porte que sur une seule fonction ester.

L'*ester méthylique* de l'*acide méthylol-2 endoxo*-3.6 *tétrahydro* Δ_4 *benzoïque* (VIII) F 98° (?), manque de stabilité; mais, hydrogéné catalytiquement, il conduit à l'*ester méthylique* de l'*acide méthylol-2 endoxo*-3.6 *hexahydro benzoïque* (IX), obtenu aussi par réduction avec $LiAlH_4$ du dérivé (IV) en solution éthérée ($C_9H_{14}O_4$), F 69°; calculé %, C 58,06; H 7,52; OCH_3 17,00; trouvé %, C 57,00; H 7,05; OCH_3 16,66.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) DIELS et ALDER, *Ber. d. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 544.

(2) DIELS et ALDER, *Ann. Chem.*, 490, 1931, p. 243.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrogénation sélective de l'acétylacétanilide et de ses dérivés méthylés par l'hydroborure de potassium*. Note de MM. **Paul Pastour** et **Ernest Maréchal**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'hydroborure de potassium permet d'hydrogéner sélectivement l'acétylacétanilide et ses dérivés méthylés en hydroxy-3 butyroarylamides-1.

R. F. Nystrom et W. G. Brown (1) ont hydrogéné l'acétanilide à l'aide de l'hydrure d'aluminium-lithium et ont obtenu la N-éthylaniline.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'action de l'hydroborure de potassium KBH_4 sur le même composé, puis sur l'acétylacétanilide et ses dérivés ortho, méta et paraméthylés.

Voici la technique expérimentale suivie : on introduit dans un ballon à deux tubulures un mélange de 1/10e de mole de composé à hydrogéner, 1/9e d'hydrure mixte, 1/9e de chlorure de lithium et de 200 cm³ de tétrahydrofuranne.

Le col du ballon permet le passage d'un dispositif d'agitation et les tubulures latérales sont utilisées, l'une pour fixer un réfrigérant ascendant, l'autre une ampoule à brome qui servira ultérieurement à introduire l'eau nécessaire à l'hydrolyse du complexe organométallique éventuellement formé.

On chauffe le mélange à reflux pendant des temps variant de 3 à 8 h, après quoi on ajoute progressivement de l'eau par l'ampoule à brome jusqu'à ce que la réaction d'hydrolyse assez violente qui se produit soit terminée. On laisse reposer une douzaine d'heures, on filtre pour séparer le chlorure de lithium non dissous, puis on élimine environ les 3/4 du solvant par distillation simple.

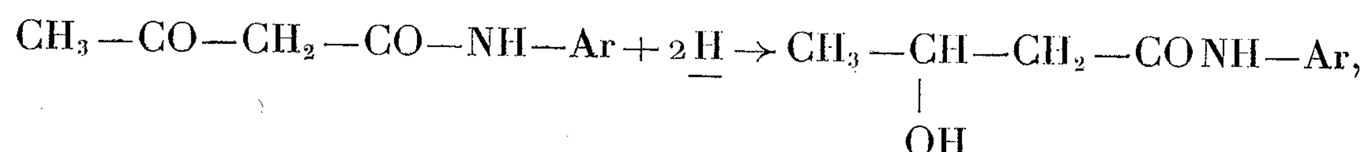
Après quelques heures de repos à la température ordinaire on observe une précipitation abondante de corps hydrogéné ou non transformé.

On traite de la même façon les eaux mères.

Dans de telles conditions l'acétanilide n'a subi aucune transformation, même après 8 h de chauffage.

Par contre l'acétylacétanilide et ses dérivés méthylés subissent une hydrogénation qui affecte leur fonction cétone.

L'équation d'hydrogénation peut s'écrire



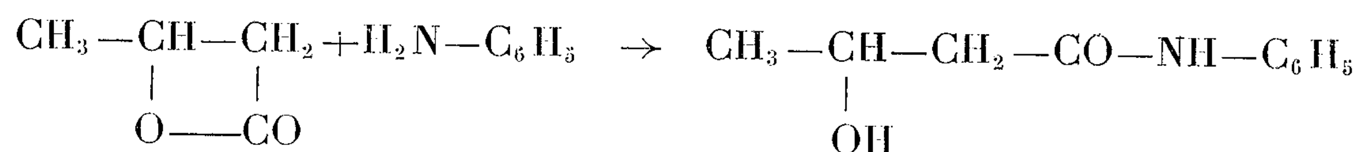
$$CH_3-CO-CH_2-CO-NH-Ar+2\underline{H} \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CONH-Ar,$$

Ar étant soit C_6H_5, soit $C_6H_4-CH_3$ (o), (m) et (p).

A partir de l'acétylacétanilide on a ainsi préparé l'*hydroxy-3 butyranilide-1*. Temps de chauffage : 3 h Rdt 64 %. Ce composé se présente sous la forme de lamelles blanches fondant à 119°C après recristallisation dans le benzène.

Analyse. — $C_{10}H_{13}NO_2$: 179; calculé %, C 67,04; H 7,26; N 7,82; trouvé %, C 67,4; H 7,3; N 6,8. Yosshio Iwakura et ses collaborateurs (2) ont décrit ce même composé cristallisé avec de l'eau et fondant à 112-113°C. Effectivement après recristallisation dans l'eau le composé que nous avons obtenu fond aussi à 112-113°C.

Yosshio Iwakura a préparé l'hydroxy-3 butyranilide-1 en condensant l'aniline avec la β-butyrolactone, procédé très différent de celui que nous avons utilisé :



$$\begin{array}{l}CH_3-CH-CH_2+H_2N-C_6H_5\\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\;\; O-\!\!-CO\end{array} \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CO-NH-C_6H_5$$

On sait que l'acétylacétanilide est fortement énolisée en solution alcoolique, cette solution étant colorée en violet foncé par le chlorure ferrique. Il était à prévoir que le dérivé hydrogéné ne serait plus coloré par Cl_3Fe et c'est ce qui a été effectivement observé.

Nous avons préparé sans difficulté le phényluréthane de l'hydroxy-3 butyranilide-1. Ce composé recristallise du benzène en lamelles incolores fondant à 130° C.

Analyse. — $C_{17}H_{18}N_2O_3$: 298; calculé %, N 9,39; trouvé %, N 9,5.

De la même façon nous avons obtenu :

1° *L'hydroxy-3 butyro-o-toluidide-1.* — Temps de chauffage : 3 h. Rdt 71 %. Aiguilles incolores. F 91° C.

Analyse. — $C_{11}H_{15}NO_2$: 193; calculé %, C 68,4; H 7,77; N 7,25; trouvé %, C 68,1; H 7,85; N 7,3.

Phényluréthane : Aiguilles en faisceau. F 160° C.

Analyse. — $C_{18}H_{20}N_2O_3$: 312; calculé %, N 8,97; trouvé %, N 9,2.

2° *L'hydroxy-3 butyro-m-toluidide-1.* — Temps de chauffage : 3 h. Rdt 68 %. Lamelles incolores. F 106° C.

Analyse. — $C_{11}H_{15}NO_2$: 193; calculé %, C 68,4; H 7,77; N 7,25; trouvé %, C 67,8; H 7,7; N 7,3.

Phényluréthane : Lamelles incolores. F 159° C.

Analyse. — $C_{18}H_{20}N_2O_3$: 312; calculé %, N 8,97; trouvé %, N 8,9.

3° *L'hydroxy*-3 *butyro.p.toluidide*-1. Temps de chauffage : 5 h. Rdt 61 %. Lamelles incolores. F 139° C.

Analyse. — $C_{11}H_{15}NO_2$: 193; calculé %, C 68,4; H 7,77; N 7,25; trouvé %, C 68,7; H 7,9; N 7,3.

Phényluréthane : Lamelles incolores. F 170. C.

Analyse. — $C_{18}H_{20}N_2O_3$: 312; calculé %, N 8,97; 312 : trouvé %, N 9,1.

Nous avons commencé l'étude de l'influence des substituants du noyau autres que des groupements méthyle, sur le cours de ces réactions d'hydrogénation. En particulier la phénacétine et la *p*-nitroacétanilide ne sont pas hydrogénées. Nous poursuivons nos essais dans la série des dérivés parasubstitués de l'acétylacétanilide.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3738.

(2) Yosshio Iwakura, Kuniji Nagakubo, Haruo Kawasumi, Sukeyasu Kigawa, *J. Chem. Soc. Japon*, 72, 1951, p. 406.

GÉOLOGIE. — *Cycles sédimentaires sur un littoral en déformation tectonique.*

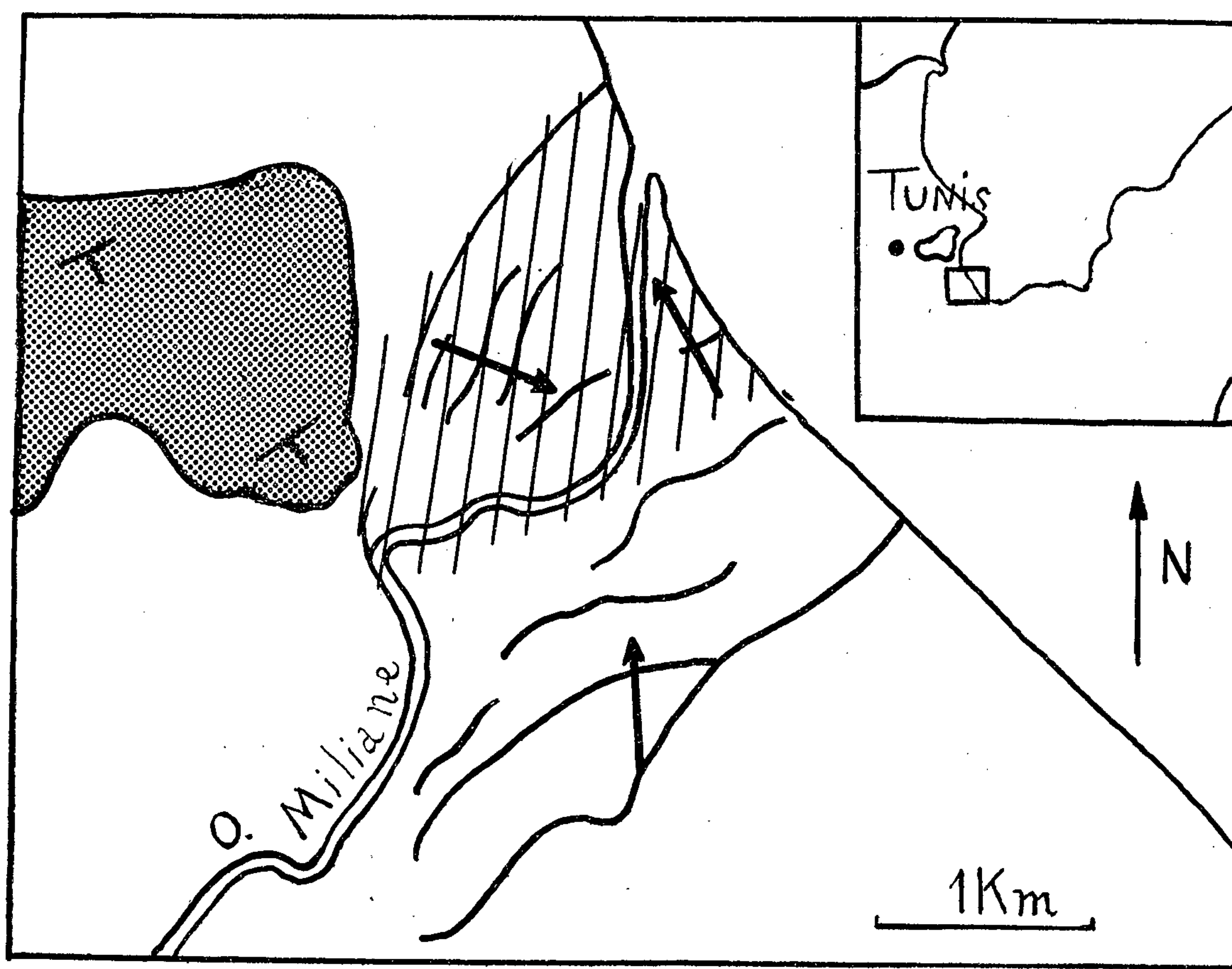
Note de M. **Jean Pimienta**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Sur le rivage de Tunis en déformation tectonique, l'Oued Miliane glisse le long de la côte, entraîné par le lent relèvement d'un anticlinal normal au rivage, tandis que les actions marines font dériver son embouchure dans le sens opposé. Cela rend possible des phénomènes cycliques.

Sur le rivage Nord de l'Atlas tunisien, en liaison avec l'activité orogénique récente des versants ainsi qu'avec le climat, l'apport sédimentaire à la mer est massif. Il rend les eaux perpétuellement troubles, et il se dépose sur une plate-forme épicontinentale elle-même en voie d'orogénie. On n'avait pu y suivre des niveaux définis pour les différentes terrasses marines et fluviatiles existant dans la partie émergée d'un profil d'équilibre littoral plat et essentiellement changeant, et il apparaît même que l'ensemble de la morphologie n'a là qu'une signification tectonique : les fonds de vallée sont des sillons synclinaux colmatés par l'apport sédimentaire, les croupes de terrains jeunes sont des anticlinaux, dont l'inclinaison des versants représente souvent le pendage effectif et non le modelé hydrographique, et les pans coupés peuvent être dus à des failles.

Un site actuel si particulier est éminemment favorable à la mise en évidence du rôle des phénomènes tectoniques contemporains de la sédimen-

tation dans la série stratigraphique. Les observations suivantes sont effectuées dans la zone laguno-vaseuse au fond du golfe de Tunis, à l'embouchure de l'Oued Miliane. C'est une petite rivière pérenne au débit annuel irrégulier de 50 millions de mètres cubes en moyenne, mais au débit solide proportionnellement élevé [1]. Cette côte reculée étant protégée des vents



Les différents lits de l'Oued Miliane.
Les flèches indiquent les sens de la dérive; en hachurés, la région où peuvent se produire des phénomènes cycliques; en grisé, le Miocène, avec l'indication des pendages.

et des houles du Nord, venant du large (et prépondérantes ailleurs), n'est plus soumise qu'à des actions secondaires du Sud. Sous leur effet il s'élabore une flèche érodée par chaque crue et de forme changeante, qui prolonge la rive Sud vers le Nord et barre en partie l'embouchure. Le débit solide fin subit à son arrivée en mer un transport en suspension vers le Nord; simultanément les fractions grossières sont transférées dans la même direction, suivant laquelle leurs diamètres diminuent régulièrement le long de l'estran. Sur les fonds plats suffisamment hauts pour subir l'influence des houles, les sables s'organisent en une série de rides sous-marines, qui sont des figures de transfert; le lit sous-marin est lui-même infléchi vers le Nord.

Par suite de ces transports, la partie distale du cours de l'Oued Miliane a dérivé vers le Nord, laissant derrière elle une série d'anciens lits. La photogrammétrie aérienne verticale en décèle les trajets, souvent — malgré la disparition des reliefs — grâce à des variations de teinte dans les limons

ou la végétation. Ils dessinent une sorte de patte d'oie, correspondant non à une évolution cyclique, mais plutôt à une avancée régulière des terres.

En opposition avec cette première dérive et contrairement aussi aux actions marines observables aujourd'hui, l'Oued Miliane se déplace maintenant vers le Sud, abandonnant successivement d'anciens lits plus visibles que les précédents parce que plus récents. Le nouveau déplacement s'amorce 5 km en amont, au pied d'une croupe anticlinale formée d'un flysch miocène, et il est sans doute provoqué par l'accentuation du plissement, entraînant une dérive progressive du cours d'eau vers l'axe synclinal situé au Sud de sa position actuelle. Le long d'une route en déblai on peut voir en effet le Miocène terminé par un paléosol vraisemblablement antérieur au plissement, et recouvert de limons renfermant des lits de galets arrachés au substratum. Avec un pendage de 15 à 20° à leur base, ces éboulis récents sont concordants sur le Miocène et se sont par conséquent déposés au cours même de ce plissement, montrant la jeunesse et la progressivité de celui-ci.

La dérive ancienne vers le Nord, dans le sens du transfert littoral, était peut-être d'ailleurs aidée par le début de l'enfoncement synclinal, car les anciens lits semblent souvent présenter une déviation caractéristique très en amont des embouchures. En tous cas le retour au Sud est visiblement contrarié par les actions marines, qui infléchissent l'extrémité du cours inférieur vers le Nord. Dans cette zone limitée l'opposition entre deux influences contraires rend possible des déplacements alternatifs de la rivière, qui glisse transversalement et lentement suivant la pente d'un plissement actuel dont l'axe est normal au rivage, tandis que la dérive de son embouchure l'entraîne dans un sens opposé.

Même si plusieurs cycles se sont déjà déroulés, ils n'ont pu donner lieu à des avancées marines résultant de l'érosion des parties les plus éloignées de l'embouchure en fonctionnement, lesquelles ne le sont jamais assez pour être vraiment privées de tout apport alluvial. Cependant à faible distance de la région étudiée, le delta de la Medjerda est assez vaste pour que les divagations du cours inférieur du fleuve entraînent des changements de rivage, accompagnant une sédimentation cyclothématique déposée dans des synclinaux en voie d'enfoncement ([2]). Mais contrairement à la région de la Medjerda où les oscillations cycliques sont uniquement dues à des phénomènes littoraux, l'exemple de l'Oued Miliane montre que la sédimentation cyclique peut être simplement provoquée par l'antagonisme entre des actions littorales et une activité tectonique profonde contemporaine — toujours en l'absence de variations du niveau relatif des terres et des mers (eustatisme ou subsidence).

([1]) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 797.
([2]) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2326

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur la production d'éthylène par les fleurs et les fruits.* Note de M. **Phan-Chon-Tôn**, présentée par M. Raoul Combes.

Des données quantitatives sur l'émission de l'éthylène par des fleurs et des fruits ont été obtenues grâce à une méthode précise d'absorption et de dosage. L'étude parallèle des variations de la production d'éthylène et de l'intensité respiratoire au cours de la maturation des fruits a apporté quelques précisions sur les relations entre ces deux phénomènes physiologiques.

C'est sur les fruits en cours de maturation qu'une émission d'éthylène a été décrite pour la première fois, mais F. E. Denny et L. P. Miller (1) ont montré, par la suite, grâce à une méthode qualitative, que les fleurs, les feuilles et même les tiges peuvent également libérer de petites quantités de ce gaz. Nous avons cherché à notre tour à apprécier quantitativement la production d'éthylène par des fleurs et des fruits, à l'aide de la méthode décrite par R. E. Young, H. K. Pratt et J. B. Biale (2), légèrement modifiée dans le détail (3). Rappelons seulement qu'elle est basée sur l'absorption de l'éthylène par une solution perchlorique de perchlorate de mercure, et que l'on dose finalement le volume d'éthylène libéré à partir de ce fixateur par la méthode manométrique de Warburg.

Nous avons étudié des fleurs d'Iris, de *Diplotaxis*, d'Oeillet, de Dahlia et de Chrysanthème, privées d'organes végétatifs; les pédoncules ont été coupés au ras de la base des fleurs. Les fleurs utilisées étaient apparemment saines au départ des essais et généralement bien épanouies. Seuls les Iris ont été cueillis à l'état de boutons prêts à s'ouvrir, afin d'étudier l'évolution de l'émission d'éthylène pendant l'épanouissement.

Nous avons obtenu les résultats suivants. Les fleurs de *Diplotaxis*, très petites, produisent 0,03 mm^3 d'éthylène par jour et par fleur. Les autres fleurs étudiées produisent de 1,25 mm^3 (Iris à l'état de bouton) à 15 mm^3 (Dahlia) par jour et par organe (fleur ou capitule). L'étude des Iris montre que l'émission d'éthylène est très forte juste avant l'épanouissement des fleurs, et diminue à mesure que celles-ci évoluent vers la fanaison. Ce fait est à rapprocher du maximum de production d'éthylène qui accompagne la maturation des fruits. Si l'on fait le rapport approximatif entre le volume d'éthylène émis et le poids des fleurs, on trouve que la production de ce gaz est de l'ordre de 1 à 4 mm^3 par gramme de poids frais initial de fleur et par jour.

Les fruits utilisés étaient apparemment sains au départ. Pour avoir une idée de la production d'éthylène aux stades successifs de la vie des fruits, nous avons fait quelques mesures sur des fruits très jeunes : cerises et poires (variétés Notaire Lepin, Williams et Louise Bonne). Les très

jeunes fruits ne dégagent pas d'éthylène. Les poires Louise Bonne déjà assez évoluées (poids frais moyen d'un fruit : 40 g) commencent à émettre un peu d'éthylène (21 mm³/kg/24 h).

En fin de croissance, la production d'éthylène diffère d'une espèce ou d'une variété à une autre. Les cerises n'en produisent pas du tout. Les poires Comice en émettent très peu, alors que les poires Williams sont parmi les plus grands producteurs d'éthylène (0,7 à 1,8 cm³/kg/24 h) résultat en accord avec les données antérieures de E. Hansen ([3]). Les pommes produisent de grandes quantités d'éthylène : 2 cm³/kg/24 h pour la variété Canada gris, et jusqu'à 11 cm³/kg/24 h pour la variété Reine des Reinettes, valeur qui classe cette dernière en tête des fruits que nous avons étudiés.

Au cours de la maturation, la production d'éthylène passe par un maximum comme l'intensité respiratoire. Le maximum d'éthylène accompagne toujours à peu près celui de la respiration, le premier pouvant cependant se produire quelques jours avant ou après le second.

Nous avons retrouvé, après E. Hansen et B. E. Christensen ([5]), que les poires dont la période de maturation est courte produisent plus d'éthylène que celles qui mûrissent plus lentement. Dans nos expériences, le maximum de production d'éthylène par les poires Williams était huit fois plus important que celui des poires Comice.

Les poires Passe-Crassane offrent un intérêt particulier. Dans l'essai que nous avons mené, les fruits, qui avaient été récoltés à la date normale (6 octobre 1955), avaient ensuite subi trois semaines d'entreposage à 0° C. Or, on sait que les poires Passe-Crassane exigent pour mûrir normalement, un entreposage de cinq semaines au moins à 0° C ([6]). Les fruits utilisés n'ont, par conséquent, pas eu une maturation normale pendant l'essai; ils sont en effet restés fermes et cassants malgré un séjour final d'un mois à 15° C. Or, pendant tout ce temps, ils n'ont pas produit d'éthylène.

Ainsi, chez les fleurs et les fruits, l'émission d'éthylène semble être un phénomène commun. Cette émission semble se produire seulement à partir d'un certain stade de l'évolution des organes étudiés.

Lorsqu'elle existe, la production d'éthylène varie, dans le cas des fruits au moins, comme l'activité respiratoire; ces deux phénomènes physiologiques semblent donc avoir entre eux une relation assez étroite. Toutefois, le fait que le maximum d'éthylène peut indifféremment précéder ou suivre celui de l'intensité respiratoire montre qu'il n'y a probablement pas de relation de cause à effet entre les deux phénomènes. Ceux-ci évoluent parallèlement, mais l'un ne semble pas induire l'autre.

(1) *Contrib. Boyce Thompson Inst.*, 7, 1935, p. 97.

(2) *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 551-555.

(3) Phan-Chon-Ton, *mémoire de Diplôme d'Études supérieures*, 1956.
(4) *Bot. gaz.*, **103**, 1941-1942, p. 543-558.
(5) *Plant Physiol.*, **14**, 1939, p. 145.
(6) R. Ulrich, A. Paulin et Mlle O. Thaler, *Rev. Gén. du Froid*, 1956, p. 249-254.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouveaux indices de la réactivité des tissus végétaux dans les processus de cancérisation expérimentale.* Note de M. **Pierre Manigault** et Mlle **Janine Salmon**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude microradiographique de piqûres stériles et infectées chez diverses plantes a permis de détecter l'activité des méats au cours de la phase d'initiation de la tumeur. L'existence d'une zone radio-opaque généralisée dans les tissus de néoformation, accuse encore l'afflux d'ions lourds vers la piqûre. Virulence du germe et substances réactionnelles de l'organe lésé sont également nécessaires à la genèse de la tumeur.

Une récente application de la microradiographie en histologie végétale vient de donner lieu à une série d'observations intéressant le déroulement des réactions tissulaires de la plante-hôte, lorsque celle-ci est inoculée par un agent cancérogène : l'*Agrobacterium tumefaciens*.

Les premiers indices d'activité des tissus, décelables par cette méthode physique, sont nettement visibles dès le troisième jour suivant l'infection de la tige du *Pelargonium zonale*, plante qui a particulièrement contribué à la connaissance des phénomènes que nous mentionnons. Les membranes limitant les méats des cellules situées à quelque distance de la piqûre infectante deviennent dès ce moment opaques aux rayons X; cette transformation ne s'opère qu'à condition d'utiliser un agent virulent. Dans ce cas, soit que les méats se remplissent eux-mêmes d'une substance radio-opaque, soit que les membranes qui les limitent s'en trouvent seules imprégnées, leurs modifications signalent l'imminence de l'extension ultérieure du phénomène d'opacification; celui-ci finit par intéresser au huitième jour l'aire tumorale tout entière, tandis que se multiplient les cloisonnements inhérents à la prolifération pathogène des cellules de la tige. Par ailleurs, ces modifications de la membrane ne sont pas décelables au cours des premières heures qui suivent le traumatisme. Il faut donc envisager le rôle décisif des parois cellulaires du tissu proche de la lésion durant la phase de conditionnement de la tumeur. Rappelons qu'il a déjà été fait appel aux changements de perméabilité de la membrane cellulaire pour interpréter le phénomène d'initiation tumorale chez les plantes, notamment quand on envisage la migration possible des substances auxiniques.

Nos observations seraient de nature à préciser cette hypothèse, en matérialisant un afflux de substances vers la région lésée, par l'intermédiaire des parois cellulaires dont la fonction serait primordiale dans les couches

du tissu sous-jacent. Elles révèlent les premiers symptômes réactionnels connus des tissus végétaux à l'action de la virulence bactérienne, ainsi que l'aboutissement de ces modifications locales en une « zone radio-opaque » caractéristique. Celle-ci s'étend, entre 8 et 15 jours après la piqûre, à tout le tissu remanié autour d'elle; elle n'est peut-être pas sans relation avec la proximité de la barrière calco-oxalique disposée à la périphérie des tissus néoformés. Cette zone opaque résulte en tout cas de l'excitation déclenchée par l'introduction de germes actifs dans les tissus sains, la présence de ceux-ci entretenant à la fois la continuité du phénomène d'opacification et son intensité au cours de sa généralisation dans la zone tumorale; ainsi le prouvent les essais réalisés avec des piqûres stériles ou semi-virulentes.

D'autre part, l'étude des nodules secondaires confirme ces résultats. L'apparition de méats opaques au cours de la cancérisation, en quelque point du territoire médullaire susceptible de former un satellite du nodule principal de la tumeur, annonce toujours l'opacification d'une zone nodulaire plus restreinte, avant même que celle-ci soit anatomiquement identifiable. Les premiers signes se présentent alors plus tardivement, à mesure que progressent les effets de l'infection dans les tissus sains.

La concordance de ces phénomènes avec ceux dont d'autres plantes sont le siège dans des conditions expérimentales similaires, est certaine (*Datura, Bryophyllum*). Les différences observables ne relèvent que du facteur temps, qui en espace plus ou moins les stades successifs.

L'extinction permanente des régions opaques en lumière polarisée indique l'*isotropie* du milieu où séjournent les ions lourds responsables de l'opacité signalée, tant au niveau des méats, que dans la zone radio-opaque. On ne peut actuellement pas définir la nature chimique de ces ions lourds. Le métabolisme calcique particulièrement actif chez le *Pelargonium*, notamment aux abords de la tumeur en formation pourrait suggérer la participation d'ions Ca^{++} dans l'afflux de la substance opaque observée; mais cette conjecture qu'appuie la comparaison d'autoradiographies après ascension de Sr marqué (^{90}Sr) vers la tumeur en formation, ne peut constituer un fait établi. Il faudra pour cela recourir à des techniques biochimiques pour compléter les renseignements fournis par la microradiographie.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur une maladie nouvelle de l'Artichaut* (Cynara scolymus *L.*) Note de M. **Michel Ridé**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

En 1954 et 1955, nous avons pu observer une maladie nouvelle sévissant sur les Artichauts de la région bretonne. Différentes des affections dues

aux agents cryptogamiques signalés jusque-là (*Ascochyta hortorum*, *Bremia lactucæ*, *Botrytis cinerea*, etc.), cette maladie existe à l'état endémique depuis plusieurs années et est devenue plus particulièrement grave au cours de la dernière décade.

Les symptômes les plus fréquents sont visibles sur les bractées des capitules. Au cours des périodes chaudes et humides, l'état hygrométrique de l'air étant supérieur à 70 %, on voit apparaître sur la face inférieure des bractées, des taches d'un vert plus sombre qui revêtent bientôt un aspect huileux. Ces taches s'étendent et confluent; des exsudations jaunâtres riches en microorganismes s'écoulent à la surface des bractées par temps humide.

Un brunissement correspondant à une nécrose des parenchymes superficiels de la bractée prend bientôt place. Au stade ultime de la maladie, tout le capitule peut être atteint. Divers microorganismes peuvent alors s'installer sur les tissus ainsi lésés et parfaire la destruction du capitule.

Les feuilles de l'Artichaut peuvent également présenter des symptômes : dans les mêmes conditions climatiques que ci-dessus on voit apparaître à la face inférieure et sur la nervure principale des taches jaunâtres allongées, plus ou moins huileuses. Ces taches ne tardent pas à brunir. Les nervures secondaires peuvent également être atteintes.

Des coupes transversales effectuées sur les bractées du capitule au fur et à mesure du développement de la maladie montrent l'existence de bactéries dans les chambres sous-stomatiques, puis leur extension dans les espaces intercellulaires du parenchyme superficiel. Une désorganisation des tissus se produit suivie d'une nécrose.

Il semble que la pénétration des bactéries soit intimement liée à la présence des stomates à la surface des bractées. Il est remarquable de constater que seule la face inférieure des bractées dont le nombre d'ouvertures stomatiques est élevée, est attaquée alors que la face supérieure comportant peu de stomates, l'est très rarement. Ceci est à rapprocher des observations que l'on peut faire sur les attaques, survenant après les gelées printannières des mois de mai et juin. Un gel même léger provoque le décollement des cellules épidermiques en même temps que la fixation des stomates dans leur position maximum d'ouverture. En dehors de la blessure provoquée par le gel les ostioles présentent donc autant de voies de pénétration pour des microorganismes parasites.

Sur les bractées, les bactéries ne semblent pas franchir la barrière continue de tissus sclérifiés s'étendant dans le quart inférieur du mésophylle. Toutefois au point d'insertion des bractées sur les pédoncules là où les tissus sclérifiés ne se présentent plus que par îlots, les bactéries continuent leur progression dans les parenchymes du pédoncule et du plateau.

Si ce type d'attaque se produit sur un capitule jeune en voie de développement rapide, la croissance peut se trouver arrêtée d'un côté du pédoncule et le capitule subit une flexion très accentuée.

Dans les cas extrêmes le plateau d'insertion des bractées peut subir une décomposition avancée due à divers microorganismes.

La participation de certains insectes à cette dernière manifestation n'est pas exclue.

A partir des bractées, des feuilles et du plateau d'insertion des bractées, nous avons isolé une bactérie qui semble être l'agent causal de la maladie, brièvement décrite ci-dessus.

Bien qu'accompagné fréquemment dans les tissus nécrosés de diverses autres bactéries (en particulier de germes appartenant au genre *Pseudomonas*), nous avons pu mettre en évidence par inoculations expérimentales des divers germes isolés, que seul l'organisme dont nous donnons ci-dessous les caractères était responsable de la maladie.

Il s'agit d'un bâtonnet à bouts arrondis, se présentant seul ou par paire, non sporulé, capsulé, mobile. Cet organisme est pourvu d'un seul cil polaire, que l'on a mis en évidence par la méthode de Casares Gil. Il est Gram-négatif, non acidorésistant. La température optima de développement se situe aux alentours de 27°.

Cultivée sur gélose ordinaire, la bactérie produit des colonies rondes, lisses, bombées, humides, brillantes, d'un jaune vif. Sur gélose à l'extrait de levure glucosée, les colonies sont d'un jaune plus pâle et très rapidement coulantes. Sur fragment de Pomme de terre, la végétation est abondante. Le pigment jaune non hydrosoluble est plus intense que sur gélose ordinaire. Le fragment de Pomme de terre brunit.

En bouillon ordinaire, on obtient rapidement un trouble dense homogène. Il en est de même en eau peptonée à 10 g/l; il y a, en outre, formation d'un léger anneau. On n'a noté aucun développement sur milieu synthétique de Sullivan.

Les propriétés biochimiques de la bactérie sont les suivantes : en milieu synthétique contenant $PO_4H_2(NH_4)$, 1 g; KCl, 0,2 g; $SO_4Mg\,7\,H_2O$, 0,2 g/l et neutralisé à pH 7,0, elle est sans action sur l'arabinose, le xylose, le maltose, le mannitol, l'amidon, l'aesculine et la salicine. Par contre, elle consomme avec formation d'acides, le glucose, le galactose, le lévulose, le saccharose, le lactose, le mannose et la glycérine.

Les acides organiques suivants, introduits sous forme neutralisée à 0,15 % dans le milieu minéral de base, ont donné un développement positif et une réaction alcaline : acide acétique, acide pyruvique, acide malique, acide citrique, acide succinique, acide lactique. Il n'y a pas eu de développement dans les milieux contenant les acides benzoïque, tartrique, formique et gluconique.

La gélatine est liquéfiée très lentement au bout de trois semaines.

En eau peptonée, il y a production d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque. Les nitrates ne sont pas réduits en nitrites, que cela soit en milieu synthétique minéral ou en eau peptonée.

On n'a remarqué aucune formation d'indol. La tolérance au sel d'après le test de Burkholder est de l'ordre de 3 %. La bactérie présente une légère activité tyrosinase en milieu synthétique à base de tyrosine. Le lait tournesolé montre qu'il n'y a pas formation d'acides, mais coagulation suivie d'une digestion totale en trois semaines environ.

Tous ces caractères permettent de classer la bactérie, agent causal de la maladie de l'Artichaut dans le genre *Xanthomonas* (Dowson).

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Essence de* Salvia juriščii. *Présence de Salvène : ses nouvelles caractéristiques*. Note (*) de M. **René Salgues**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'activité optique de l'huile essentielle de *Salvia juriščii*, espèce de la Macédoine serbe, est due à un alcool (30 %), le *d*-bornéol; il y a environ 20 % de cinéol et des quantités moindres des cétones *l*-α-thuyone et *d*-β-thuyone, mais surtout un constituant particulier, le Salvène, pour lequel sont données des caractéristiques physicochimiques complémentaires.

La Sauge de Jurišć (*Salvia juriščii* Košanin) est une très belle plante ornementale vivace, espèce balkanique de la Macédoine serbe du Nord, mais qui existe aussi, très rare, dans l'Albanie boréo-orientale et en Macédoine grecque, alentours du massif de la Nitcha. Cette Labiée des pacages secs croît dans les dépressions herbeuses que le substratum soit des schistes anciens ou des calcaires du Crétacé. Très fortement pileuses, toutes les parties dégagent une nette odeur camphrée, mais spécialement les fleurs d'un bleu-mauve, petites et nombreuses.

Par distillation à la vapeur, les organes aériens à la floraison fournissent 0,82 % d'une essence dont les caractères sont : D_{15° 0,9210; $[\alpha]_{D15^\circ}$ (tube de 1 dm) + 14°54′; indice de réfraction, n_{D15° 1,4680; indice d'acide (en milligrammes de potasse pour 1 g d'essence), 1,8. La solubilité exige 7 vol d'alcool à 70°, 2,5 vol à 80°, 2 vol à 85°. La solution est d'autant plus trouble que le titre alcoolique est plus faible.

L'essence, plusieurs fois distillée sur le sodium, donne son constituant le plus particulier dans les portions de tête, entre 140 et 150°, surtout vers 146°. Environ 3 % de cette fraction constituent du salvène, décrit pour la première fois par Seyler [1]. 0,2615 g de cette substance a produit 0,3096 g H_2O et 0,8323 g CO_2, soit 86,7 C et 13,1 H, correspondant à $C_{10}H_{18}$ (C = 86,9, H = 13,1). Le point d'ébullition est 143° (760 mm). Par oxydation permanganique à 0°, en solution alcaline, il y a formation

d'un acide dont la semi-carbazone a pour point de fusion 206°. Si cet acide est l'acide β-tanacétocétonique, le salvène serait un dihydrotanacétène. Quoi qu'il en soit, le produit isolé offre comme caractéristiques : $d_{18°}$ 0,806; $[\alpha]_{D18°}$ — 0°50'; $n_{D18°}$ 1,462. Par bromation, en milieu acétique, il se produit d'abord un dibromure F 74°, puis un tétrabromure F 102°, l'un et l'autre cristallisés. HCl donne un dichlorhydrate de F 57°, après cristallisation dans l'éther; HI, un diiodhydrate de F 79°. En traitant par le nitrite de sodium le carbure mis en solution dans la ligroïne, puis par l'acide acétique, on obtient après refroidissement un nitrosite de F 144°; avec l'anhydride acétique et deux gouttes de SO_4H_2, il n'y a pas de coloration. Par l'action du nitrite d'éthyle et de HCl, il se forme un nitrosochlorure de F 96°, ne réagissant pas avec la benzylamine.

Les autres constituants sont un alcool, dominant, le bornéol dextrogyre (30 %), dans la fraction distillant vers 210°, caractérisé par sa bornylphényluréthane F 138°, ses produits d'addition avec le chloral F 56° et avec le bromal F 106°. Transformé en camphre par le mélange chromique de Beckmann, l'oxime produit a pour F 118°.

Ensuite est présent un oxyde, le cinéol (± 20 %) dans les fractions bouillant vers 175° : hydrobromure F 57°, iodure F 110°,5.

Enfin existent, en petites quantités, de la *l*-α-thuyone et de la *d*-β-thuyone, séparables par leurs semi-carbazones. La première, avec ses deux semicarbazones dextrogyres, l'une amorphe F 109°, l'autre cristallisée F 183°, celle-ci régénérant l'α-thuyone après traitement par l'anhydride phtalique. La *d*-α-thuyone dextrogyre donne une *d*-semicarbazone de F 175°. Sous l'action de l'anhydride phtalique, il y a régénération de la β-thuyone, dont le point de fusion de l'oxime dextrogyre est 56°. Ces cétones qui, dans l'ensemble, sont des constituants mineurs de l'essence, présentent une très grande labilité que seules paraissent expliquer les différences de constitution des sols sur lesquels croissent les pieds de *Salvia juriščii*. Le problème à lui seul mériterait une étude approfondie quand nous aurons dit qu'il y a des sujets donnant des essences sans *l*-α-thuyone (sols dont la roche d'origine est un schiste cristallin, Nord de la Vodnianska planina près de Skoplje) et des essences sans *d*-β-thuyone (sols dont la roche d'origine est une andésite, région du Meglen) avec tous les intermédiaires quantitatifs de ces cétones (sols dont la roche d'origine reconnaît des argiles turoniennes du Grammos ou des calcaires à rudistes de la Suhagora ou des serpentines de la Haute Kolonja). A cette catégorie près de constituants, tous les autres, dont le salvène, individualisent sans discussion la nature de cette huile essentielle.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) SEYLER, *Ber. d. Chem. Ges.*, 35, 1902, p. 550.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la réduction des erreurs dans l'analyse végétale par spectrophotométrie de flamme.* Note de M. **Maurice Pinta** et Mme **Colette Bove**, présentée par M. Raoul Combes.

Dans les conditions expérimentales classiques, l'anion phosphorique perturbe l'émission de flamme du calcium; l'analyse de routine pourra être cependant effectuée soit à l'aide d'une correction graphique simple liée à la concentration relative du phosphore, soit après séparation de l'ion phosphorique sur résine d'échangeur d'ions.

Nous nous proposons d'indiquer dans cette Note les quelques aménagements que nous avons apportés à l'analyse spectrophotométrique des cations dans le milieu végétal. Il s'agit, en particulier, de l'analyse *en série* des éléments : K, Na, Mg, Ca en solution.

La source d'émission est une flamme *air-acétylène* où la solution est introduite sous forme de brouillard. Les émissions caractéristiques sont sélectionnées par filtres optiques ou par prisme, et mesurées photoélectriquement.

La complexité du milieu végétal est une source multiple d'interactions, maintenant connues ([1]) à ([4]), dont il y a lieu de tenir compte. On doit envisager : 1° des interactions dues au spectre d'émission d'un élément sur l'un des cations dosés; il est facile de les corriger par un étalonnage approprié; 2° des perturbations résultant de la diversité des anions présents (chlorhydrique, nitrique, sulfurique, etc.); l'erreur qui en résulterait sur le dosage peut être réduite à une valeur inférieure à 1 %, en opérant dosages et étalonnages en présence d'un léger excès d'anion chlorhydrique; 3° l'interaction typique de l'anion phosphorique sur les émissions du calcium; elle est pratiquement négligeable sur sodium et potassium.

Deux possibilités se présentent : soit *corriger graphiquement* le dosage du *calcium* en fonction de la quantité présente de *phosphore*, soit *séparer* l'anion *phosphorique*.

Dosage du calcium avec correction graphique. — L'étalonnage photométrique est constitué à l'aide de solutions chlorhydriques à teneurs convenables en cations K, Ca, Mg, Na, mais exemptes de phosphore. La détermination de la concentration en calcium, relativement à cet étalonnage, conduit à une valeur *apparente* : $(\mathrm{Ca})_a$. Cette valeur peut être très différente de la concentration *réelle* en calcium $(\mathrm{Ca})_r$ du fait de la présence de phosphore; la valeur apparente dépend des conditions d'alimentation de la flamme.

L'interférence *phosphore-calcium* est déterminée expérimentalement à partir de plusieurs séries de solutions standard contenant toutes une dose moyenne de K, Na et Mg ($\mathrm{K} = 800\ \mu\mathrm{g/cm^3}$, $\mathrm{Mg} = 40\ \mu\mathrm{g/cm^3}$, $\mathrm{Na} = 20\ \mu\mathrm{g/cm^3}$). Dans chaque série la concentration en P varie de 0

à 250 µg/cm³; enfin, les séries diffèrent entre elles par leurs concentrations en calcium qui varient de 50 à 250 µg/cm³.

La photométrie de flamme de ces solutions relativement à un étalonnage exempt de phosphore, conduit à des valeurs apparentes de calcium $(Ca)_a$ qui permettent le tracé des courbes d'interactions P — Ca pour les diverses valeurs de Ca (*fig.* 1).

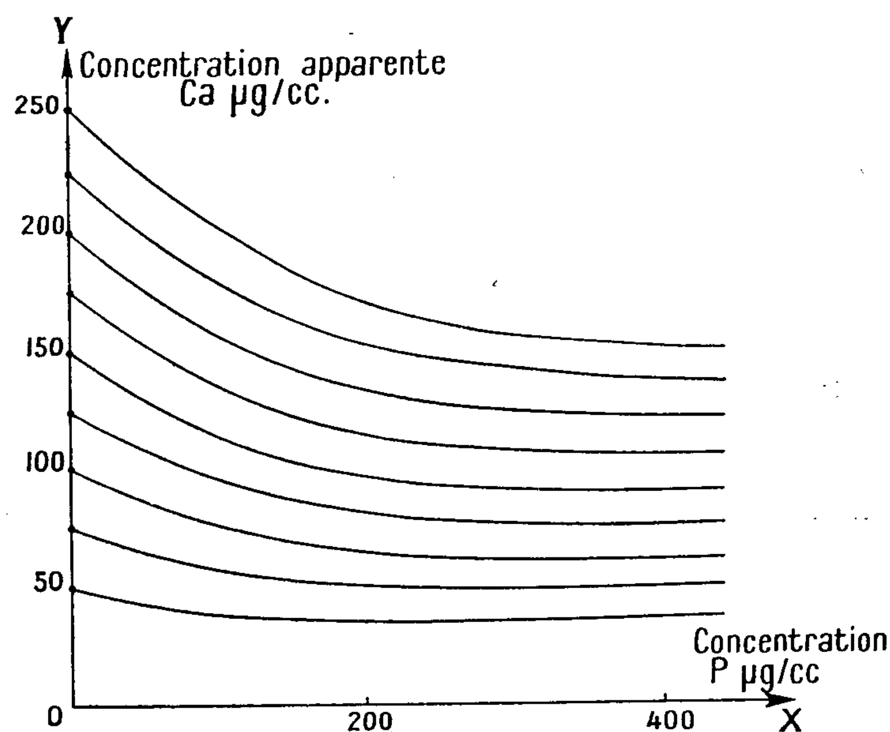


Fig. 1.

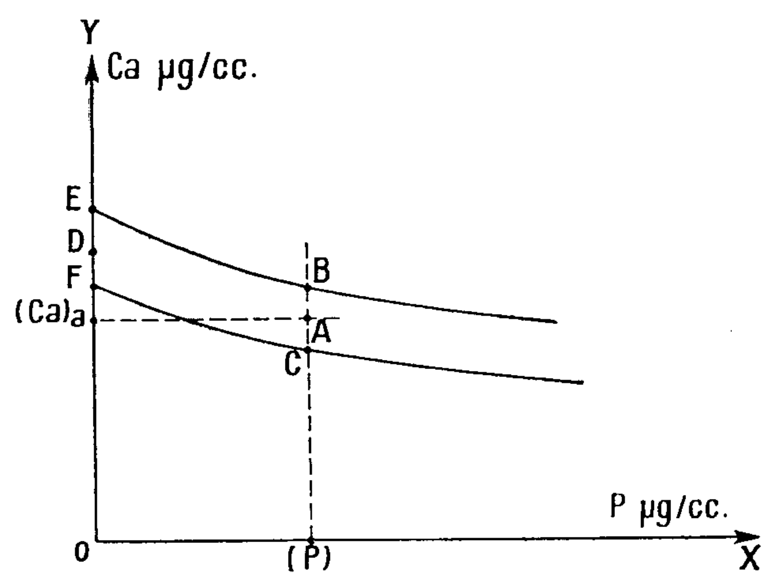


Fig. 2.

Fig. 1 — Courbes des concentrations apparentes de Ca en fonction de P.
Fig. 2 — Graphique de correction du dosage de Ca.

On remarque que la perturbation de calcium par le phosphore déjà signalée par les auteurs [1] à [5], se traduit par une *dépression* des émissions du calcium, et cet affaiblissement est fonction de la concentration relative des éléments P et Ca. Cet affaiblissement d'abord important aux faibles concentrations en phosphore, tend vers un *palier* sensiblement horizontal pour de plus fortes concentrations (100 à 500 µg de P/cm³). Nous n'envisagerons pas le cas des concentrations en phosphore supérieures à 500 µg/cm³ puisqu'il n'intéresse pas l'analyse végétale; l'étude complète de cette interaction a fait l'objet d'un récent travail [5].

L'analyse d'une solution inconnue s'effectue de la façon suivante : soit $(Ca)_a$ la valeur en microgrammes par centimètre cube de la concentration apparente de calcium, déterminée photométriquement sur une solution renfermant du phosphore à la concentration (P), déterminée sur une fraction aliquote. Les coordonnées $(Ca)_a$ et (P) définissent un point A sur la figure 1; il est situé entre deux courbes du graphique, représentées schématiquement figure 2. Soient B et C les intersections de la parallèle à l'axe OY en A avec les courbes; E et F l'intersection des courbes avec l'axe des ordonnées OY. A la concentration apparente $(Ca)_a$ correspond une concentration réelle pour Ca, soit $(Ca)_r$, égale à l'ordonnée OD,

le point D étant défini par la relation

$$\frac{DF}{EF} = \frac{AC}{BC}$$

on déduit

$$(Ca)_r = OF + \frac{AC \times EF}{BC}.$$

La précision du dosage est fonction de l'erreur expérimentale et de l'erreur graphique; elle a été étudiée expérimentalement sur un certain nombre d'échantillons synthétiques : l'erreur sur le dosage de Ca restait entre les limites $\pm 4\%$.

Cette technique serait essentiellement rapide, la photométrie intervenant directement sur la solution des cendres, si elle n'exigeait le dosage préalable du phosphore.

Nous avons étudié une seconde technique où intervient une séparation des ions phosphoriques de la solution végétale.

Dosage du calcium après séparation du phosphore. — Le principe est une séparation des *anions* sur résine *échangeur d'ions*, les *cations* passant dans l'*éluant* où ils seront dosés photométriquement à la flamme : on aboutit à une technique théoriquement plus rigoureuse puisqu'elle réalise du même coup la séparation de l'ensemble des anions : nitrique, sulfurique, silicique, phosphorique.

Le mode opératoire est le suivant : les cendres de 2 g de végétal sec sont reprises par la quantité minimum d'acide chlorhydrique, la majeure partie de la silice est séparée après insolubilisation; le résidu est redissous par 25 à 30 cm³ d'eau; cette solution est versée sur une colonne contenant 6 g d'une résine anionique à aminephénol qui retient les anions tandis que les cations sont élués par 100 cm³ d'eau distillée; l'éluat est amené à sec et repris par 50 cm³ d'acide chlorhydrique 0,015 N; les cations Na, K, Mg et Ca sont déterminés photométriquement sur cette solution. Un agencement convenable d'une série de colonnes échangeurs d'ions permet de mener une vingtaine de fractionnements en série, ce qui rend la technique applicable à l'analyse de routine.

La précision et la reproductibilité sont bonnes : les résultats trouvés sur solutions synthétiques ne diffèrent pas de $\pm 3\%$.

(1) A. Gouy, *Ann. Chem. Phys.*, (5), **18**, 1879, p. 5.
(2) R. Mavrodineanu et H. Boiteux, *L'anaylse spectrale quantitative par la flamme*, 1954, Masson, Paris.
(3) M. Pinta, *Ann. Agro.*, 2, 1955, p. 189-202.
(4) T. R. Williams et R. R. T. Morgan, *Chem. Indust. G. B.*, 37, 1953, p. 970.
(5) P. Guérin de Montgareuil, *Contribution à l'étude des interactions chimiques dans les flammes* (*Thèse*, Paris, 1954).

PHYSIOLOGIE. — *Le pouvoir ostéogène du méso-inositol et la notion de substrat de croissance.* Note de M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

L'introduction, dans le régime du jeune Rat, d'une proportion de 6 % de méso-inositol active fortement le développement du squelette. Ce pouvoir ostéogène permet de considérer l'inositol comme un substrat de croissance.

Le lactose possède de remarquables propriétés ostéogènes : chez la Ratte allaitante, il exerce un effet protecteur à l'égard de la résorption du squelette (1); il améliore l'utilisation du calcium par le jeune Rat (2). Le lactose partage cette dernière propriété avec nombre de composés, en particulier avec les constituants des membranes végétales et du tégument externe des Arthropodes. Le nom de *glucides de structure* et, par extension, de composés de structure que nous leur avons donné, rappelle le rôle et l'activité plastiques de ce groupe de substances (3).

Le fait que le lait ou l'œuf constituent la seule nourriture du Mammifère ou de l'Oiseau dans une phase active de leur développement nous a d'abord conduit à rechercher, dans l'œuf, un équivalent physiologique du lactose, puis à montrer que cet équivalent peut être la choline, puisque ce corps, comme le lactose, favorise chez le jeune Rat l'utilisation du Ca (4) De ces constatations expérimentales semble découler la notion de substrat de croissance, notion qui repose sur l'existence de composés, non protidiques, capables de favoriser le développement des organismes, non au titre d'une action catalytique de facteur de croissance, mais en qualité de matériaux adaptables à l'édification des tissus.

Pendant un temps, une graine assure, à elle seule, le développement de la plantule. Existe-t-il, dans les graines, un composé capable de tenir le rôle de substrat de croissance ? On devrait alors le trouver à concentration assez élevée, dans toutes les graines. Un composé semble répondre à ces exigences : le méso-inositol. Sous forme d'acide phytique, ce corps, comme l'indique Courtois, « est de beaucoup le composé phosphoré le plus abondant dans les graines; selon les espèces, il représente de 65 à 90 % du phosphore organique total » (5). Au cours de la germination, l'inositol est libéré de ses esters phosphoriques, puis tend à disparaître (6). Ainsi son utilisation coïncide avec une phase de croissance intense. La configuration chimique rapproche l'inositol des oses sans qu'on ait pu lui attribuer de notables qualités énergétiques. Si un rôle physiologique important devait correspondre à la large répartition de l'inositol, ce composé devrait avoir des propriétés plastiques. De plus, l'inositol possède divers caractères qui le rapprochent de la choline : c'est un facteur lipotrope, et il participe à la formation de phosphatides semblables à la lécithine.

Pour ces diverses raisons, nous recherchons si, comme le lactose et la choline, l'inositol est doué de propriétés ostéogènes.

Conditions expérimentales. — Deux lots de six rats albinos de 50 g sont constitués. Les rats du lot-témoin reçoivent à volonté un régime de composition centésimale suivante : amidon, 79,5; caséine, 6; huile d'arachide, 8; levure, 3; mélange salin, 3 ([2]); O_2Ti, 0,5. Le régime des rats du second lot ne diffère du précédent que par la substitution de 6 % d'inositol à une proportion équivalente d'amidon.

L'expérience dure 21 jours. Deux jours consécutifs de chaque semaine, les animaux sont placés dans des dispositifs individuels afin de récolter séparément l'urine et les fèces. Le dosage oxalomanganimétrique du Ca contenu dans les régimes et dans les excreta permet d'établir le bilan calcique. L'urine sert aussi au dosage des acides pyruvique et α-cétoglutarique ([7]). En fin d'expérience, les rats sont sacrifiés. Les fémurs et les tibias de chaque animal sont dégraissés par épuisement continu à l'alcool, puis séchés et pesés, avant d'être incinérés. Après pesée, les cendres servent au dosage du calcium. Le reste de l'animal, dont on a retiré le tube digestif, est minéralisé par voie humide; le calcium est dosé sur une partie aliquote de la solution obtenue.

Résultats. — Les valeurs correspondant à l'étude des bilans calciques figurent dans le tableau. Ces valeurs représentent les moyennes journalières relatives à un animal de chacun des lots. Elles sont calculées à partir de l'ensemble des résultats fournis, au cours des trois semaines d'expérience, par les six animaux du lot.

			Ca (en mg par jour)				
Lot.	Régime.	Nourriture ingérée (g).	ingéré. 1	absorbé 2	urinaire. 3	retenu. 4 (2-3)	Coefficient d'utilisation $\frac{4}{1} \times 100$.
I.	Témoin...	7,9	47,4	11,8	0,9	10,9	23,0
II.	Inositol...	8,6	51,6	21,3	2,4	18,9	36,6

Les rats qui reçoivent de l'inositol consomment plus de nourriture que les autres. Sous l'effet de l'administration de ce composé, on note, par rapport aux témoins, une forte élévation des quantités de Ca absorbées; en dépit de l'accroissement de l'élimination urinaire, la rétention calcique est très augmentée. En moyenne, chaque rat du lot II fixe, dans le temps de l'expérience, 168 mg de Ca de plus qu'un animal du lot I. Cette valeur est confirmée par le dosage du Ca contenu dans les animaux; en moyenne, un rat témoin et un rat qui a reçu de l'inositol renferment respectivement 659 et 819 mg de Ca, soit une différence de 160 mg en faveur de l'animal qui reçoit de l'inositol.

Un fémur et un tibia des animaux au régime témoin pèsent, en moyenne, 117 et 91 mg, renferment 65 et 51,5 mg de cendres, 24,9 et 20,1 mg de Ca. Pour les animaux qui reçoivent de l'inositol, ces mêmes os pèsent 135 et 106 mg, renferment 77 et 59 mg de cendres, 31,1 et 23,8 mg de Ca.

La teneur journalière moyenne des urines en acide pyruvique est de 1,22 mg pour un rat appartenant au lot I, de 1,19 mg pour un rat du lot II. Mais, selon le lot, l'excrétion urinaire d'acide α-cétoglutarique est très différente : 1,47 mg par jour pour un rat du lot témoin, 3,56 mg pour un rat qui reçoit de l'inositol.

Discussion. — L'ensemble des résultats fournis par l'étude des bilans calciques, par la détermination de la teneur en Ca des animaux et de la composition de leurs os, traduit bien le puissant effet ostéogène de l'inositol.

L'excrétion urinaire d'acide pyruvique, élément fondamental du métabolisme énergétique, n'est pas influencée par l'incorporation dans la ration des animaux d'une proportion d'inositol trop petite pour modifier sensiblement les caractères énergétiques des régimes. Mais l'ingestion d'inositol provoque l'accroissement de la teneur des urines en acide α-cétoglutarique. On peut se demander si ce phénomène n'est pas en relation avec l'intensification du métabolisme plastique. Rappelons à ce propos que nous observons une augmentation importante de l'excrétion urinaire d'acide α-cétoglutarique chaque fois que les rats reçoivent divers composés de structure : lactose, mannose ou glucosamine [8].

Le rôle de substrat de croissance que nous sommes conduit à accorder à l'inositol apparaissait déjà dans l'une des conclusions que Meillère tirait de ses travaux : « La présence d'une quantité notable d'inositol paraît répondre aux exigences de certaines formes ou phases végétatives, et surtout à celles de ces dernières qui sont contemporaines d'un développement rapide » [9].

(1) P. FOURNIER, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 509.
(2) P. FOURNIER, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 304.
(3) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 718; **242**, 1956, p. 674.
(4) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 903.
(5) J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **33**, 1951, p. 1075.
(6) Y. COLIN, *Thèse Doct. Sc.*, Paris, 1935.
(7) S. DATTA, H. HARRIS et K. REES, *Biochem. J.* (*Proceedings*), **46**, 1950, p. 36.
(8) P. FOURNIER et A. DIGAUD, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1221.
(9) G. MEILLERE, *C. R. Soc. Biol.*, **63**, 1907, p. 286.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'élimination simultanée d'acide urique et d'acide allantoïque chez les Insectes.* Note de M. **Pierre Razet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez un certain nombre de Lépidoptères, à divers stades, ainsi que chez une larve d'Hyménoptère Tenthredoïde et chez un Chéleutoptère, les excréments contiennent simultanément, en proportions variables, de l'acide urique, et l'un de ses produits de dégradation par voie enzymatique, l'acide allantoïque.

L'acide allantoïque, résultant de la dégradation de l'acide urique grâce aux enzymes uricase et allantoïnase, a été signalé jusqu'ici chez de nombreuses espèces d'Insectes, ainsi que dans leurs excréments [1], [2].

Il restait à rechercher toutefois, chez les espèces étudiées, si la totalité des nucléoprotéines parvient jusqu'à ce stade avant d'être éliminée, ou si, au contraire, une certaine partie n'est pas excrétée à un stade de dégradation moins poussée. Nous souvenant d'une part que pendant longtemps les auteurs ont affirmé unanimement que chez les Insectes les nucléoprotéines sont dégradées seulement jusqu'au stade acide urique et éliminées sous cette forme [3], et d'autre part ayant remarqué dans nos recherches sur les enzymes uricolytiques des Insectes que, chez les espèces possédant simultanément les deux enzymes uricase et allantoïnase, le premier de ces biocatalyseurs, responsable de la disparition de l'acide urique, est généralement peu actif, nous avons été amené à rechercher si des restes d'acide urique ne coexistent pas avec l'acide allantoïque dans les excréments de ces espèces ou d'espèces voisines.

Les excréments ont été séchés à l'étuve le plus rapidement possible pour empêcher la disparition de l'acide allantoïque, qui est peu stable et disparaît spontanément après quelque temps. Une fois séchés, ces excréments ont été broyés en présence d'une solution concentrée de carbonate de lithium afin de solubiliser l'acide urique sous forme d'urate de lithium. La liqueur obtenue a été diluée avec de l'eau distillée, déféquée, et amenée à un volume connu. Sur une partie aliquote, nous avons recherché l'acide urique par la méthode colorimétrique de Buchanan [4], en employant la solution d'urée-cyanure de Christmann et Ravwitch [5] et le réactif arsénophosphotungstique de Bénédict [6]. L'absorption était lue à 650 mμ et comparée avec celle de solutions d'acide urique de titre connu [obtenues par dilution de la solution stock de Folin [7]]. Sur une autre partie aliquote, nous avons cherché à caractériser et doser l'acide allantoïque.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant, et indiquent les quantités (en milligrammes) trouvées dans 100 mg d'excréments :

	Acide urique.	Acide allantoïque.
Ordre des Lépidoptères :		
Aglais urticæ L., chenilles	2,5	2,3
	2,8	2,7
	2,8	1,58
» meconium	8,7	24,6
	14,0	22,5
	44,9	11,2
» imagos	28,6	2,2
	7,7	3
	25,3	0,75
	16,6	0,97
	41,8	0,7
Vanessa io L., chenilles	1,04	1,03
Polygonia c album L., chenilles	0,76	0,84
» » meconium	5,9	3,7
Melitæa didyma O., chenilles	2,3	0,08
	1,8	1,7
	1,7	1,85
Arctia caja L., chenilles	6,05	1,19
Porthesia chrysorrhæa L., chenilles	0,9	0,16
	1,4	0,12
Ordre des Hyménoptères :		
Pteronidea ribesi Scop., larves	0,64	0,2
	0,65	0,3
Ordre des Chéleutoptères :		
Sypyloides sypyllus, imagos	3,8	1,7
	1,8	0,28
	2,8	0,2
	5,9	0,0
	5,6	0,2

L'examen de ce tableau nous suggère les conclusions suivantes :

1° Dans une espèce donnée, les quantités d'acide urique et d'acide allantoïque excrétées ne sont pas toujours égales, mais au contraire sont susceptibles de varier de façon assez importante. Nos recherches continuent pour mettre en évidence les facteurs responsables de telles variations.

2° En général, la teneur en acide urique est supérieure à la teneur en acide allantoïque. Si l'on se souvient que chez de nombreuses espèces d'Insectes, ni les enzymes uricolytiques ni les uréides glyoxyliques n'ont jamais pu être mis en évidence, on est amené à admettre que la classe des Insectes, dans son ensemble, montre une prédominance marquée de l'uricotélie.

(1) M. L. Rocco, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1937; **207**, 1938, p. 1006.

(2) R. Poisson et P. Razet, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1804; P. Razet, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 905.

(3) M. Florkin et G. Duchateau, *Arch. intern. Physiol.*, **53**, 1943, p. 267-307.

(4) O. H. Buchanan, W. D. Block et A. A. Christman, *J. biol. Chem.*, **157**, 1945, p. 181-189.

(5) *J. biol. Chem.*, **95**, 1932, p. 115-126.

(6) *J. biol. Chem.*, **51**, 1922, p. 187.

(7) *J. biol. Chem.*, **86**, 1930 p. 179-187.

PHYSIOLOGIE. — *Le rôle des surrénales et de l'hypophyse dans les variations du taux du glycogène et des lipides hépatiques provoquées expérimentalement chez le Rat par le choc opératoire.* Note de M. **Léon Képinov**, présentée par M. Paul Portier.

La surrénalectomie ou l'hypophysectomie effectuée chez le Rat réduit considérablement l'augmentation du taux des lipides hépatiques qui suit régulièrement le choc opératoire déterminé par le premier prélèvement du foie. L'ablation simultanée des surrénales et de l'hypophyse chez le même animal supprime par contre totalement l'accroissement du taux de ces substances dans le foie.

Nous avons constaté (1) que dans l'expérience de courte durée (50 mn) l'injection de l'insuline au Rat est suivie de l'apparition dans le foie de deux phénomènes concomitants : une perte considérable du glycogène et une augmentation du taux des lipides totaux et des acides gras. De plus, il est remarquable, ainsi que cela ressort de notre travail précédent, que ces phénomènes se produisent invariablement à la suite du seul choc opératoire que l'animal subit au cours d'une telle expérience (1).

On sait, d'après de nombreux auteurs, que la surrénalectomie totale diminue considérablement chez les animaux le mouvement des matières grasses provoqué par l'injection de l'extrait hypophysaire [(Burn et Long, 1930 (2); Anselmino et Hoffman, 1931 (3); Steppuhn, 1934 (4); Best et Campbell, 1936 (5); Mac Kay et Barnes, 1937 (6)]. L'hormone corticale injectée à ces animaux rétablit entièrement le mouvement de ces substances.

Dans la présente Note, nous apportons les résultats de recherches au cours desquelles nous avons examiné si une relation analogue à celle que nous venons de signaler existe entre ces mêmes glandes endocrines et les processus biochimiques qui sont à la base des variations du taux des lipides et du glycogène hépatiques chez le Rat ayant subi préalablement un choc opératoire, déterminé par le premier prélèvement du foie.

Nous avons réalisé trois séries d'expériences sur des Rats blancs, mâles, alimentés, pesant 200 à 300 g. La première série a été conduite sur des rats surrénalectomisés, la deuxième sur des rats hypophysectomisés et

la troisième sur des rats à la fois hypophysectomisés et surrénalectomisés. Les interventions chirurgicales ont été pratiquées chez les rats au moins deux semaines avant le jour de l'expérience. Lorsque l'animal devait subir deux interventions, un intervalle de deux semaines était respecté entre celles-ci. L'effet de l'ablation des glandes sur les variations du taux du glycogène et des lipides hépatiques, qui se produisent dans nos expériences à la suite du choc opératoire, a été mesuré par le dosage de ces substances dans un lobe du foie prélevé au début de l'expérience et dans le reste du foie, prélevé 50 mn après à la fin de l'expérience. Précisons que c'est le premier prélèvement du foie qui constitue dans nos expériences ce que nous appelons le choc opératoire. Une partie des rats de chaque série d'expériences reçoit une injection d'insuline immédiatement après le premier prélèvement de tissu hépatique.

D'après les résultats numériques obtenus au cours de ces expériences il se produit parallèlement à la diminution du taux du glycogène hépatique, qui est un phénomène constant dans chacune des trois séries d'expériences avec ou sans injection d'insuline, une augmentation du taux des lipides dans le foie des rats de deux séries d'expériences : 1re et 2e. Cet accroissement du taux des lipides totaux et des acides gras est *chez les rats normaux*, comme il ressort de nos expériences précédentes ([1]), respectivement de 59 mg et de 39 mg en moyenne par foie total frais dans l'expérience avec injection d'insuline, soit une élévation moyenne de 12,4 mg % et de 13 mg %; il est de 78 et 40 mg en moyenne par foie total frais dans l'expérience sans injection d'insuline, soit une augmentation moyenne de 15,9 mg % et 14 mg %. Par contre, *chez les rats surrénalectomisés*, l'augmentation n'atteint que des valeurs très faibles; elle n'est en effet, dans l'expérience avec ou sans injection d'insuline, que de 22 mg en moyenne par foie total frais pour les lipides totaux et de 11 mg environ par foie total frais pour les acides gras, soit une élévation moyenne respectivement de 4,6 mg % et de 4,2 % seulement par rapport à la valeur initiale. Chez les *rats hypophysectomisés* de la deuxième série d'expériences on constate aussi un accroissement des lipides totaux et des acides gras mais avec des valeurs nettement supérieures à celles trouvées chez les rats surrénalectomisés; elles atteignent en effet respectivement 45 et 28 mg en moyenne par foie total frais, soit une augmentation moyenne de 7,9 mg % pour les lipides totaux et de 8 % pour les acides gras. Des résultats plus marquants sont obtenus dans la troisième série d'expériences effectuées sur des *rats à la fois surrénalectomisés et hypophysectomisés*. Contrairement à ce qui précède, nous ne constatons aucune augmentation mais plutôt une diminution très légère, bien que nette, du taux des lipides totaux et des acides gras dans les expériences avec ou sans injection d'insuline; cette diminution est respectivement de 20,5

et de 9,5 mg en moyenne par foie total frais, ce qui représente une diminution moyenne de 4,7 et 4,4 % par rapport à la valeur initiale.

Ainsi, de ces expériences il ressort que l'ablation soit des surrénales, soit de l'hypophyse chez les rats réduit considérablement, mais cependant à un moindre degré après hypophysectomie, l'augmentation du taux des lipides hépatiques qui suit le choc opératoire déterminé par le premier prélèvement du foie. L'ablation simultanée de ces glandes endocrines chez le même animal supprime par contre totalement l'accroissement du taux des lipides hépatiques et l'on constate alors une nette diminution de ces substances au-dessous de leurs valeurs initiales.

Conclusion. — La suppression des hormones des surrénales et de l'hypophyse détermine chez les rats une inhibition des processus biochimiques qui sont responsables des variations du taux des lipides hépatiques provoquées expérimentalement chez les rats normaux par le choc opératoire. Cette inhibition est partielle ou complète selon que l'on a pratiqué l'ablation d'une seule glande ou des deux à la fois. L'intensité de la glycogénolyse hépatique n'est pas influencée par ces ablations. Il n'y a pas de différence significative entre les résultats des expériences avec ou sans injection d'insuline.

(1) *J. Physiol.*, 46, 1954, p. 709-730.
(2) *J. Physiol.*, 69, n° 19, 1930.
(3) *Klin. Woch.*, 10, 1931, p. 238.
(4) *Wien. Arch. inn. Méd.*, 26, 1934, p. 87.
(5) *J. Physiol.*, 86, 1936, p. 190.
(6) *Amer. J. Phys.*, 118, 1937, p. 184 et 525.

ENDOCRINOLOGIE. — *Utilisation de Rats normaux traités à l'hydrocortisone pour la mise en évidence* in vivo *d' « hypophysostimulines » à effet corticotrope.* Note de Mme **Cécile Mialhe-Voloss** et M. **Fred Stutinsky**, présentée par M. Robert Courrier.

Les rats prétraités à l'hydrocortisone ne répondent plus ni à une agression neurotrope, ni à une large variété d'agressions systémiques. Il semble donc possible d'utiliser de tels animaux pour la mise en évidence *in vivo* d'une « hypophysostimuline » à effet corticotrope.

Les observations de Ingle et coll. (1937, 1938) (1), de Sayers et Sayers (1945, 1947) (2), Gray et Munson (1951) (3), Sydnor et coll. (1955) (4) ont démontré que l'administration, dans certaines conditions, d'extraits corticosurrénaux, de cortisone, d'hydrocortisone, inhibent l'excrétion de ACTH. Plus récemment Porter et Jones (1956) (5) ont complété ces observations en montrant que des agressions aussi sévères que l'anesthésie à

l'éther ou la surrénalectomie unilatérale n'ont aucun effet sur l'acide ascorbique surrénalien des animaux préalablement traités à l'hydrocortisone. Il semble donc qu'un tel traitement bloque un chaînon important des réactions qui aboutissent à l'excrétion de ACTH hypophysaire. Ce blocage paraît pouvoir être levé par des substances d'origine hypothalamique et, en effet, l'injection de plasma recueilli au niveau des vaisseaux portes de l'éminence médiane donne une chute de l'acide ascorbique, même chez l'animal prétraité à l'hydrocortisone, par l'action probable d'une substance, d'origine hypothalamique, qui stimulerait la libération de ACTH par la préhypophyse. [Porter et coll. 1956 ([6])]. Ces observations suggéraient ainsi l'emploi possible de rats traités à l'hydrocortisone pour mettre en évidence une « hypophysostimuline » à effet corticotrope ([7]).

Auparavant nous avons voulu nous assurer que le prétraitement à l'hydrocortisone était capable d'inhiber la réponse surrénalienne dans une large variété d'agressions.

Nous avons étudié les réponses surrénaliennes de rats traités à l'hydrocortisone (6 mg/100 g par voie intrapéritonéale 4 h avant le début de l'agression, sacrifice 1 h après l'agression) dans les conditions suivantes :

1° Histamine par voie intrapéritonéale et intraveineuse;

2° Agression neurotrope (son pendant 1 h);

3° Surrénalectomie unilatérale, plus histamine ou pitressine en injection intraveineuse;

4° Pitressine à doses variées, par voie intraveineuse ou intrapéritonéale;

5° Sérum physiologique par voie intraveineuse.

Le tableau résume les résultats.

Remarque. — Pour le groupe V, il semble que la surrénalectomie unilatérale, suivie d'une injection d'histamine, constitue une agression trop importante et que nous sommes à la limite du blocage. Pour cette raison, nous avons préféré comparer un lot de rats témoins à un lot de rats subissant une agression (groupe VI et VII). Dans le groupe VI, le traitement a provoqué la mort de 5 animaux sur 10. Les rats ne supportent pas par voie intrapéritonéale l'association d'hydrocortisone et de pitressine aux doses indiquées. Dans le groupe VII nous avons donc administré la pitressine par voie intraveineuse.

L'examen du tableau montre que seule la pitressine provoque une chute significative de l'acide ascorbique des surrénales chez le rat prétraité à l'hydrocortisone.

Parmi les substances connues d'origine hypothalamique, la pitressine a été soupçonnée depuis longtemps déjà de constituer ou de contenir une « hypophysostimuline ». Elle provoque, en effet, chez le Rat normal une chute de l'acide ascorbique proportionnelle à la quantité de pitressine injectée et est inefficace chez l'animal hypophysectomisé. [Stutinsky

et coll. 1952 [8], Bertelli et Martini, 1952 [9], Mc Cann et Brobeck, 1954 [10])]. Nous l'avons de nouveau vérifié au cours du présent travail. La pitressine agit encore par l'intermédiaire de l'hypophyse chez le Rat traité à l'hydrocortisone; elle donne dans certaines limites, des réponses proportionnelles aux doses injectées (*voir* tableau).

Groupe.	Prétraitement.	Agression.	Acide ascorbique (μg/100 g).		Déplétion (μg/100 g).
I...	o	o	403 ± 30 (*)	(3)	–
	o	Pitressine I UI, ip.	225 ± 17	(5)	—178
II...	o	o	373 ± 12	(5)	–
	o	Histamine 1 mg/100 g, ip.	210 ± 0	(5)	—163
III...	o	o	463 ± 27	(5)	–
	o	Son (1 h)	279 ± 15	(6)	—184
IV...	Hydrocortisone 6 mg/100 g ip.	o	417 ± 15	(11)	–
		Histamine 1 mg/100 g, ip.	405 ± 18	(6)	—12 (**)
		Son (1 h)	380 ± 15	(11)	—37 (**)
V...	»	Surrénalectomie unil. + histamine iv. (1 mg/100 g)	–		—33 ± 11 (4)
		Surrénalectomie unil. + pitressine 2 UI, iv.	–		—99 ± 10 (5)
VI...	»	o	315 ± 36	(5)	–
		Pitressine 2 UI, ip.	203	(2)	—112
		Pitressine 1 UI, ip.	280 ± 8	(3)	—35
		Pitressine 0,5 UI, ip.	304 ± 43	(5)	—11 (**)
VII...	»	o	352 ± 50	(5)	–
		0,5 ml sérum physiol. iv.	352 ± 31	(5)	o
		Histamine 1 mg/100 g, iv.	328 ± 5	(4)	—24 (**)
		Pitressine 2 UI, iv.	189 ± 13	(5)	—163
		Pitressine 1 UI, iv.	262 ± 30	(5)	—90

Le chiffre entre parenthèses indique le nombre de dosages.
(*) Erreur standart.
(**) La différence n'est pas significative.
(***) ip : intrapéritonéal; iv : intraveineux.

En confirmant et en complétant les résultats de Porter, et sous réserve d'une plus large prospection de substances susceptibles d'intervenir sur le couple hypophyse-surrénale [11], nous croyons que la chute de l'acide ascorbique provoquée chez le Rat prétraité à l'hydrocortisone peut être un test valable pour la mise en évidence *in vivo* d'une hypophysostimuline à effet corticotrope [12].

(1) *Science*, **86**, 1953, p. 245; *Anat. Rec.*, **71**, 1938, p. 363.
(2) *Endoc.*, **40**, 1947, p. 265; *Endoc.*, **42**, 1948, p. 379.
(3) *Endoc.*, **48**, 1951, p. 471.
(4) *Endoc.*, **56**, 1955, p. 204.
(5) *Endoc.*, **58**, 1956, p. 62.
(6) *Endoc.*, **58**, 1956, p. 359.

(7) Pour éviter des périphrases et des confusions, nous proposons le terme d'« hypophysostimulines » pour ce genre de substances.

(8) *Ann. Endoc.*, 13, 1952, p. 641.

(9) *Atti. Soc. Lomb. Sci. Med. Biol.*, 7, 1952, p. 430.

(10) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 87, 1954, p. 318.

(11) Communication personnelle du Docteur Chedid : « certaines endotoxines bactériennes agissent sur l'acide ascorbique de rats prétraités à l'hydrocortisone ».

(12) Jusqu'à présent, seuls des tests *in vitro* ont été utilisés par Guillemin et par Saffran.

NUTRITION. — *Double limitation de l'efficacité protidique par carence ou par excès du même acide aminé indispensable démontrée par l'aptitude de la* dl-*lysine à suppléer le gluten de maïs ou de blé.* Note de MM. **Alain Rerat, Jean-Claude Bouffault** et **Raymond Jacquot** (1), présentée par M. Maurice Lemoigne.

Un régime contenant 14 % de gluten de blé est complété par adjonction de 1,5 % de *dl*-lysine. Un régime contenant 18 % de gluten de maïs exige un double supplément en lysine et tryptophane. Un excès de lysine est sans effet sur l'efficacité de la farine de poisson alors que de fortes doses de cet acide aminé ont vis-à-vis du gluten de blé des effets supplétifs inférieurs à ceux des doses faibles.

La déficience en lysine est un trait commun à tous les protides de céréales. A l'heure actuelle, les possibilités de synthèse de la *dl*-lysine à un prix de revient relativement bas permettent d'envisager son emploi en alimentation courante. Mais, est-elle capable de suppléer tous les protides de céréales et quelles sont les doses les plus efficaces ? Pour le savoir, nous avons entrepris une expérimentation sur le Rat blanc soumis à des régimes constitués essentiellement de gluten de maïs ou de blé (lots de dix animaux).

Complément au gluten de maïs. — Tous les régimes contenaient 5 % d'huile d'arachide, 2 % de mousse de cellulose, 2 % de mélange salin, 0,7 % de carbonate de calcium, 1 % de mélange vitaminique complet. Pour le reste ils avaient la composition suivante en pour-cent :

					Teneurs en		
Lots.	Gluten.	Farine de poisson.	*dl*-lysine.	*dl*-tryptophane.	protides totaux.	*l*-lysine.	*l*-tryptophane.
P(*)......	–	16,7	–	–	12,7	0,99	0,165
G.........	18,7	–	–	–	12	0,13	0,072
GL.......	18,7	–	1,5	–	12	0,88	0,072
GT.......	18,7	–	–	0,4	12	0,13	0,252
GLT......	18,7	–	1,5	0,4	12	0,88	0,252
GL'......	18,7	–	4,4	–	12	2,33	0,072
GL'T.....	18,7	–	4,4	0,4	12	2,33	0,252
GP.......	10,3	7,5	–	–	12,3	0,52	0,114
GP'.......	10,9	23,6	–	–	25	1,48	0,276
GP'L'.....	10,9	23,6	4,4	–	25	3,68	0,276

(*) Témoins de référence.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Lots.	Gain de poids (g) par rat et par jour.	Gain de poids (g) par gramme de protides ingérés.
P	3,75	2,11
G	0,32	0,61
GL	0,52	0,72
GT	0,60	0,51
GLT	2,75	2,05
GL′	0,58	1,02
GL′T	2,78	1,93
GP	2,52	1,58
GP′	3,80	1,20
GP′L′	3,82	1,17

D'après la croissance globale, on voit qu'il faut l'association de lysine et de tryptophane pour avoir un effet supplétif analogue à celui d'un concentré protidique naturel (comparer les lots GLT et GP). Les résultats demeurent cependant moins bons qu'avec le régime de référence (P) dont on peut atteindre les performances par élévation du taux protidique avec ou sans lysine (GP′L′ et GP′). En évaluant la croissance par gramme de protides ingéré, le complément par les deux acides aminés de synthèse est encore plus manifeste : le régime GLT a la même efficacité protidique que le régime de référence à base de farine de poisson (P).

Complément au gluten de blé. — Tous les régimes avaient les mêmes teneurs que précédemment en huile, mousse de cellulose, mélanges salin et vitaminique. Le pourcentage des autres constituants était le suivant :

Lots.	Gluten.	Farine de poisson.	*dl*-lysine.	Teneurs en protides.	Teneurs en *l*-lysine.	Teneurs en *l*-tryptophane.
P (*)	–	15,7	–	12	0,94	0,156
B	14,3	–	–	12	0,23	0,120
BL	14,3	–	1,4	12	0,94	0,120
BL′	14,3	–	5,7	12	3,06	0,120
BP	8,1	6,8	–	12	0,53	0,137
PL′	–	15,7	4,2	12	3,06	0,156

(*) Témoins de référence.

On trouvera les résultats ci-dessous :

Lots.	Gain de poids (g) par rat et par jour.	Gain de poids (g) par gramme de protides ingéré.
P	2,97	2,17
B	0,21	0,38
BL	1,61	1,68
BL′	0,88	1,13
BP	2,23	1,73
PL′	2,83	2,02

D'après la croissance journalière, une dose de 1,4 % de *dl*-lysine exerce à elle seule un effet supplétif très marqué (comparer les lots B et BL) bien que les résultats demeurent inférieurs aux valeurs des témoins de référence (P) ou aux effets supplétifs du poisson (BP). Une dose plus forte de *dl*-lysine (5,7 %) est moins favorable : la croissance du lot BL' est nettement inférieure à celle du lot BL. Par contre, un excès de lysine n'a aucun effet dépressif lorsqu'on l'ajoute à la farine de poisson.

D'après la croissance calculée par gramme de protides, les résultats sont identiques dans les lots BL et BP : l'extra *dl*-lysine à la dose de 1,4 % exerce le même effet supplétif que la farine de poisson à la dose de 6,8 %.

Conclusions. — Facteur limitant primaire de tous les protides de céréales, la lysine ne suffit pas toujours à les compléter efficacement. Elle y arrive dans le cas de gluten de blé; elle est inapte avec le gluten de maïs.

— La dose de *dl*-lysine à employer doit tenir compte de l'équilibre des autres aminoacides dans la ration toute entière. Avec le régime à base de gluten de blé, une teneur en *l*-lysine de 3,06 % est moins favorable qu'un taux de 0,94 %. Au contraire, avec la farine de poisson, une teneur de 3,06 % assure la même efficacité qu'un taux de 0,94 %. Dans le premier cas, l'extra-lysine conduit à un déséquilibre par excès.

— Le même acide aminé peut donc jouer le rôle de facteur limitant par défaut ou par excès, la meilleure efficacité correspondant à des taux intermédiaires.

Ces taux optima ne peuvent s'énoncer en valeurs absolues qui n'auraient aucune signification nutritionnelle; ce qui compte, c'est la proportion relative des aminoacides entre eux.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Isabelle Macaire.

EMBRYOGÉNIE EXPÉRIMENTALE. — *Modalités de la différenciation des tubes excréteurs formés tardivement, au cours du développement normal du mésonéphros (Amphibiens anoures)*. Note (*) de M. **Roger Cambar**, transmise par M. Maurice Caullery.

Chez la jeune larve, le mésonéphros est primitivement constitué d'une série de tubes peu nombreux et de structure simple. La morphogenèse de ces unités excrétrices primaires est induite par contact des blastèmes mésonéphrétiques présomptifs à l'uretère primaire adjacent. L'induction uretérale ne peut s'exercer que si l'uretère et les blastèmes sont distants, au maximum, de 90-100 μ chez *Rana dalmatina* (Cambar, 1948), de 120-150 μ chez *Bufo bufo* et de 60-70 μ chez *Discoglossus pictus* (Cambar et Gipouloux, 1956).

Chez la larve âgée, le matériel cellulaire qui édifie les unités mésonéphrétiques tardives a la même origine que les blastèmes générateurs des unités primaires. Il provient de la région sous-aortique, limitée latéralement par les myotomes, et apparaît sous la forme de cordons de cellules indifférenciées qui se condensent de chaque côté de la racine du mésentère dorsal. Dans cette situation, ce matériel mésonéphrétique présomptif se trouve à une distance importante de l'uretère primaire, car ce dernier est repoussé en direction latérale par le développement des tubes excréteurs primaires. Cette distance est nettement supérieure à celle qui permet l'apparition des phénomènes d'induction. Il en est ainsi chez les espèces indiquées plus haut et, probablement, d'une manière générale, chez les Anoures. Le mécanisme de la différenciation des unités tardives du mésonéphros semble donc, *a priori*, différent de celui décrit pour les unités primaires. L'action inductrice de l'uretère primaire paraissant hors de cause, l'hypothèse la plus vraisemblable consiste à attribuer aux tubes excréteurs primaires déjà édifiés la capacité d'induire le développement des unités secondaires. Le présent travail a pour objet de démontrer la validité de cette hypothèse.

En l'absence d'uretère primaire, provoquée expérimentalement par des méthodes variées (ablation, cautérisation, greffes diverses empêchant la croissance, etc.), les blastèmes du mésonéphros restent quiescents, entièrement indifférenciés (*Rana*, *Bufo*, *Discoglossus*). Le volume de ces blastèmes s'accroît chez la larve âgée, principalement à deux périodes de la vie larvaire. A chacune d'elles correspond, chez la larve normale, une phase de croissance particulièrement marquée du mésonéphros. Mais, quelle que soit sa date d'apparition, le matériel mésonéphrétique présomptif reste toujours totalement indifférencié. On n'observe ni mitose, ni la moindre trace d'organisation tubulaire. A aucun moment, à aucun degrés ces blastèmes ne sont capables d'autodifférenciation ; un stimulus inducteur est donc nécessaire à leur multiplication et à leur organisation. Continue-t-il, chez la larve âgée, à émaner de l'uretère primaire ? Et, tout d'abord, les blastèmes des unités mésonéphrétiques tardives sont-ils compétents à l'induction uretérale, comme le sont les blastèmes primitifs ? Cette question était, jusqu'à présent, restée sans réponse, mais nous avons réussi l'expérience directe consistant à mettre en contact l'uretère avec les blastèmes tardifs encore entièrement indifférenciés.

Il a déjà été démontré [1] que, par ablation sub-totale de l'uretère primaire, il est possible de différer considérablement l'édification du conduit et, en conséquence, la différenciation des blastèmes du mésonéphros. Ce retard peut atteindre 20-25 jours. Or, les blastèmes mésonéphrétiques qui sont l'objet de cette différenciation tardive sont constitués, à la fois, par les éléments blastématiques primaires (non différenciés jusqu'alors

par suite de l'absence d'inducteur) et par les éléments tardifs, nouvellement et normalement apparus. Ces blastèmes mixtes subissent, en totalité, l'induction de l'uretère primaire et s'organisent en un mésonéphros de structure normale. Donc, les blastèmes mésonéphrétiques présomptifs possèdent, dans leur ensemble, une réactivité égale à l'induction exercée par l'uretère primaire, quel que soit le moment de leur apparition. Mais l'induction ne peut pas se manifester, dans les conditions naturelles, à l'égard des blastèmes tardifs, à cause des relations topographiques nouvelles existant entre uretère et blastèmes chez la larve âgée. Toutes les mesures effectuées montrent, en effet, que la distance séparant les blastèmes tardifs de l'uretère primaire ne permet pas à ce dernier d'exercer son action inductrice morphogène. En outre, la masse des tubes primaires est située entre les blastèmes tardifs et l'uretère et, ainsi, rend cette action inefficace. Les unités mésonéphrétiques primaires doivent donc induire la différenciation des unités mésonéphrétiques tardives, avec lesquelles elles sont intimement en contact. Il n'est pas possible d'apporter encore des preuves plus directes à cette affirmation. En effet, les unités primaires ne peuvent jamais être présentes en l'absence d'uretère primaire. D'autre part, l'ablation du conduit (très difficile en réalité) après l'édification des unités primaires, provoquerait chez ces dernières des troubles graves d'hydronéphrose qui perturberaient les résultats.

L'étude descriptive, sur coupes, confirme cette conclusion. Les blastèmes des unités tardives possèdent, dès leur condensation, une basophilie très accentuée. Mais celle-ci s'affaiblit progressivement au cours de leur multiplication et de leur organisation, lesquelles sont toujours observées, en premier lieu, dans la région des blastèmes qui est au contact, ou très voisine, des tubes primitivement édifiés. L'organogenèse progresse ensuite à partir de cette région et s'étend graduellement à l'ensemble de la masse cellulaire indifférenciée. Les images sont très comparables à celles décrites au cours de la morphogenèse des unités primaires, dans la partie des blastèmes située au voisinage immédiat de l'uretère primaire. Elles suggèrent donc une même interprétation.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) R. Cambar et J.-D. Gipouloux, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2992.

MORPHOGENÈSE. — *Le déterminisme de la « concentration » dans la nageoire dorsale de* Salmo. Note de M. **Yves François**, présentée par M. Louis Fage.

Très fréquemment, chez les Téléostéens, les éléments de la nageoire dorsale, généralement considérés comme métamérisés, sont en fait plus nombreux, plus rapprochés que les métamères (vertèbres ou myotomes)

correspondants au territoire de la nageoire. On donne à ce phénomène le nom de « concentration » mais, par ce terme, les divers auteurs désignent soit la disposition anatomique, soit le processus ontogénique par lequel elle se réalise.

Depuis Mollier ([1]), on admet que la concentration est la conséquence d'une différence entre les taux de croissance du corps et de l'ébauche de nageoire. La nageoire croissant moins vite que le corps, ses éléments métamériques se trouvent resserrés, tassés par rapport aux métamères du corps. Tout en acceptant cette hypothèse, Lindsey ([2]) remarque qu'elle a encore besoin d'être démontrée. Il serait intéressant de préciser, en particulier, à quelle phase du développement se situerait cette croissance différentielle.

La conception de Mollier peut s'exprimer ainsi. La concentration de la nageoire est due au fait que son ébauche croît moins vite que le corps. C'est dire que la nageoire dorsale présente une allométrie de croissance négative : la croissance relative de la nageoire par rapport au corps devra se traduire, en coordonnées logarithmiques, par une droite de pente inférieure à 1 ([3]).

Prélevés sur une ponte de *Salmo fario*, des embryons ont été fixés quotidiennement, à partir du 27e jour après la fécondation. La fixation (au formol salé, à 10 %) était faite, sur des embryons sortis de la coque, après anesthésie au chlorétone pour éviter des déformations trop importantes. Sur 140 embryons et alevins âgés de 27 à 54 jours, j'ai mesuré, sous la loupe binoculaire avec un oculaire micrométrique :

L, longueur totale de l'embryon;

l, longueur de la base de la nageoire.

Les mesures de L et de *l* étaient faites au 1/10e de millimètre. Les chiffres correspondants à L étaient groupés en classes de millimètre en millimètre, et pour chaque classe on calculait la moyenne de *l*.

La courbe obtenue (*fig.* 1), comporte deux portions de pente différente. La portion inférieure *a* correspond au début du développement de la dorsale. Elle a une pente nettement supérieure à 1, ce qui indique que la croissance de la nageoire est, pendant cette période, plus rapide que la croissance du corps (allométrie positive). Ceci est complètement en contradiction avec la conception de Mollier. La deuxième partie de la courbe *b* a une pente égale à 1 (ou très voisine de 1), c'est-à-dire que la nageoire et le corps croissent au même rythme. Les deux segments sont reliés par un point anguleux qui semble marquer le moment de l'éclosion et indique un changement dans le taux de croissance relative de la nageoire.

Ce que cette courbe révèle en tout cas sans ambiguïté, c'est que, à aucun moment, la nageoire ne croît moins vite que le corps. L'hypothèse d'une croissance différentielle pour expliquer la concentration de la dorsale de *Salmo* est donc à rejeter.

Mais Goodrich avait entrevu un autre facteur qui, selon lui, agirait dans le même sens et en même temps que le raccourcissement relatif de la base de la nageoire. C'est ce qu'il appelle le décalage des bourgeons musculaires, bien mis en évidence chez *Scyllium* (4).

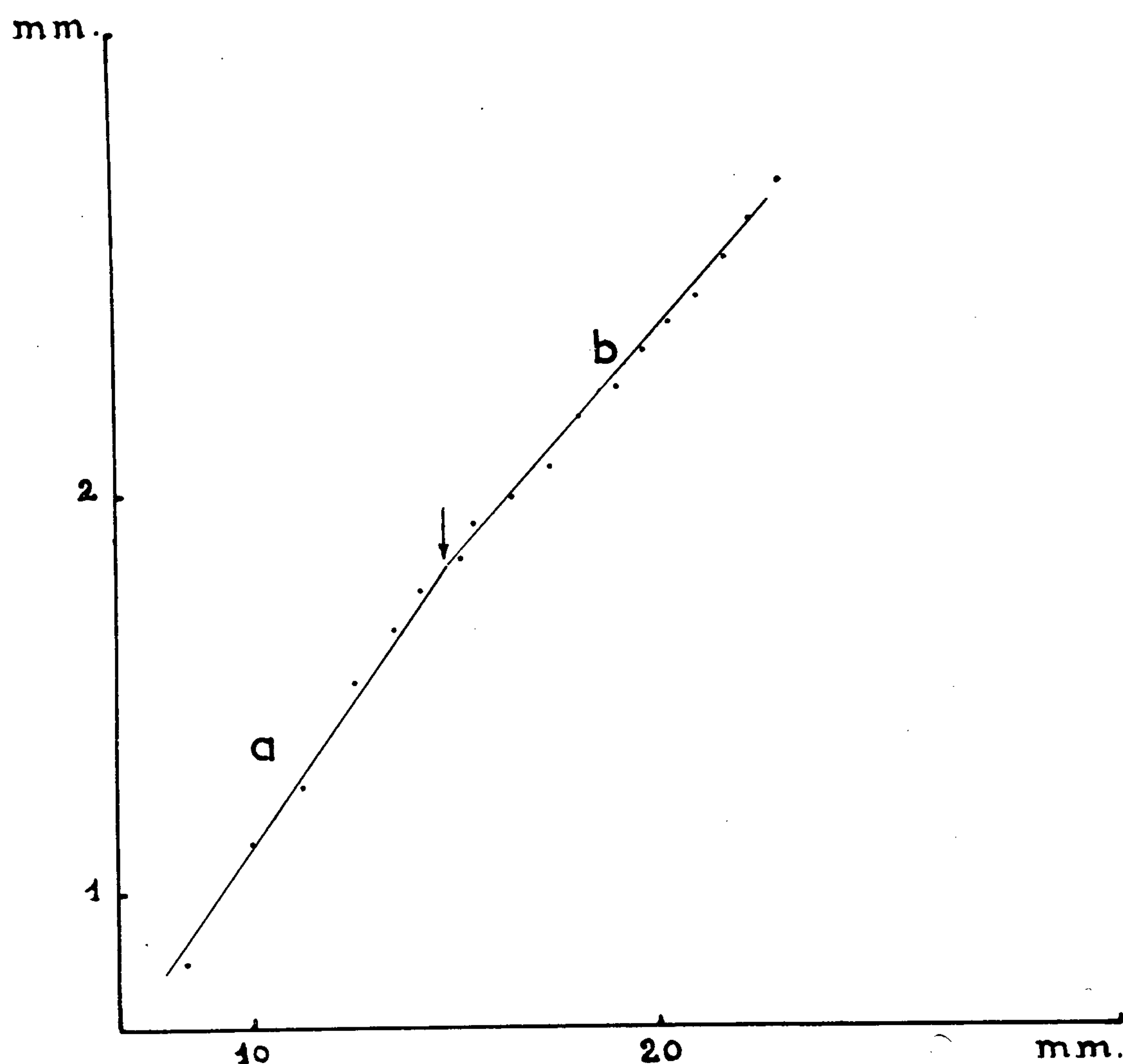


Fig. 1. — Croissance relative de la longueur de l'ébauche de la dorsale, en fonction de la longueur de l'embryon (*Salmo fario* L.). Coordonnées logarithmiques.

Chez *Salmo* également, les bourgeons musculaires sont, aux extrémités de l'ébauche, fortement inclinés sur l'axe du corps (5). Cette disposition et la migration, en quelque sorte convergente, des bourgeons semblent liées au fait que le mésenchyme primaire s'étend sur un nombre de métamères inférieur à ceux qui fournissent les bourgeons. Le plus souvent, le blastème de mésenchyme primaire correspond à une dizaine de somites, tandis que les bourgeons musculaires proviennent de 12 à 13 somites. La convergence des bourgeons est telle, que leur concentration (par rapport aux myotomes), une fois leur mise en place achevée, est du même ordre de grandeur que la concentration des éléments squelettiques dans la nageoire de l'adulte. C'est elle qui doit être rendue responsable de la concentration dans la dorsale de l'adulte, tout au moins chez *Salmo*.

(1) *Anat. Anz.*, **7**, 1892, p. 351.
(2) *Trans. Roy. Can. Soc.* (*Biol. Sc.*), 3e série, **49**, 1955, p. 35.
(3) TEISSIER, *Assoc. Physiol.*, 10e réunion, 1936, p. 3-49.
(4) *Studies on the structure and development of Vertebrates*, Londres, 1930, p. 837.
(5) Y. FRANÇOIS, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2442.

PROSTITOLOGIE. — *Induction de la conjugaison dans des souches non conjugantes de* Paramæcium caudatum. Note de M. ÉMILE VIVIER, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La conjugaison de souches non conjugantes de *P. caudatum* a été obtenue en les soumettant à l'action de broyats de souches conjugantes de type sexuel correspondant. Il semble que cette action soit à rapporter à l'existence de subtances actives produites par les individus des clones coujugants.

Les phénomènes observés à la suite du mélange de Paramécies appartenant à deux types sexuels complémentaires : prise en masse des individus, puis dissociation des amas par libération de couples, suggèrent fortement un déterminisme lié à l'influence de substances chimiques. L'existence de telles substances est connue depuis les travaux de Mœwus sur *Chlamydomonas*. Chez les Ciliés, elle a été mise en évidence dans le genre *Euplotes* par R. F. Kimball (4) qui montre que des substances diffusibles dans le milieu induisent l'accouplement d'individus génétiquement de même type sexuel (conjugaisons intraclonales) quand ils sont placés dans un liquide où a vécu un type sexuel complémentaire. Des recherches sur le genre *Paramæcium* ont été faites par divers auteurs, mais la mise en évidence de substances de conjugaison dans le milieu de culture a toujours échoué; on note seulement un cas isolé signalé par T. T. Chen (1) pour *P. bursaria*, et où le liquide de culture de clones d'origine russe induit la conjugaison de clones d'origine américaine. La recherche des substances actives a toujours été faite par observation de l'action sur les individus d'un autre type sexuel (induction de conjugaisons intraclonales vraies ou de pseudo-conjugaisons), donc dans des conditions qui diffèrent sensiblement de celles de la fécondation croisée.

La possession simultanée de souches conjugantes et non conjugantes dans les variétés II et IV, dont l'obtention a été précédemment signalée (8), m'a permis de faire des essais dans des conditions plus naturelles, en prenant comme test les clones non conjugants. Le principes de la méthode est le suivant : des individus vivants appartenant à des types complémentaires non conjugants sont mis en contact séparément, pendant un certain temps avant le mélange, avec les liquides de culture ou les broyats d'individus des types sexuels normaux conjugants. L'observation des réactions

après le mélange, par rapport à celles des témoins, a fourni des résultats intéressants.

Les broyats sont effectués à partir d'individus présentant des réactions massives (au moins 75 % de conjugants après mélange). De 3 à 5 000 animaux sont d'abord concentrés dans 0,25 cm^3 de milieu par enlèvement direct de l'eau. Après évaporation à froid du liquide restant, les Paramécies, mêlées avec du Kieselguhr, sont broyées au mortier. Le broyat est repris par 0,50 cm^3 environ d'eau bidistillée. Après décantation, des Paramécies (2 à 4 000) de clones non conjugants sont introduites dans le liquide du type correspondant. Ainsi des individus de type C′ sont mis en contact avec le liquide de broyage d'individus de type C, et les individus de type D′ introduits dans le liquide de broyage du type D.

Les témoins des types non conjugants sont isolés en salières en même temps que les animaux en expérience et mis dans une petite quantité de milieu stérile (où a été ajouté aussi du Kieselguhr). Le mélange des témoins non conjugants est fait au même moment que celui des animaux en expérience.

Des individus non conjugants ont également été mis en contact avec les filtrats de milieu où vivaient les individus conjugants.

Les résultats d'ensemble sont indiqués dans les tableaux I et II.

TABLEAU I. — *Variété II.*

	Témoins		Expériences	
Mélanges.	CD.	C′ D′.	C′ D′ après action des broyats C et D.	C′ D′ après action des filtrats C et D.
Agglomeration	+	—	+	—
Conjugaison	+	—	+	—

TABLEAU II. — *Variété IV.*

	Témoins		Expériences	
Mélanges.	GH.	G′ H′.	G′ H′ après action des broyats G et H.	G′ H′ après action des filtrats G et H.
Agglomeration	+	—	+	—
Conjugaison	+	—	+	—

Les meilleurs résultats ont été obtenus après un contact de 12 à 18 h avec les liquides de broyage. Dans les cas les plus heureux, la proportion d'individus réagissant a atteint 75 %, mais le plus généralement elle oscille entre 10 et 50 %; quelquefois même on n'a obtenu aucune réaction. Les causes de ces différences semblent provenir de la réactivité plus ou moins grande des individus expérimentés. Les résultats ont ainsi toujours été meilleurs et plus nets dans la variété II : la réaction d'agglomération y a

presque toujours été immédiatement observable, tandis qu'elle se produit avec un certain retard dans la variété IV et d'ailleurs ne donne naissance qu'à des amas peu importants (4 à 5 individus au maximum) qui se désagrègent presque aussitôt et se reforment plusieurs fois avant qu'apparaissent des couples.

Malgré les résultats encore inégaux, nous pouvons dire qu'il existe dans le liquide de broyage quelque chose qui induit la conjugaison. Cet « inducteur » semble libéré par le broyage puisque les expériences effectuées avec le filtrat des milieux de culture des clones conjugants restent négatives. Ainsi paraît démontrée la réalité de l'existence des substances de conjugaison chez *Paramæcium*.

Il est intéressant de constater que les broyats sont actifs dans le cas présent, alors qu'ils se révèlent inactifs dans les expériences de C. B. Metz (5) et K. Hiwatashi (3) lorsqu'il s'agit, à partir du broyat d'individus d'un type, de provoquer chez les individus vivants de type opposé, l'agglomération, la formation de paires « selfing » (ou pseudo-selfing) ou l'autogamie. Or, ces réactions sont provoquées par des animaux entiers morts (5), (6), (2); de grands fragments d'animaux morts les provoquent aussi (7), (8).

On peut en conclure que les substances de conjugaison libérées par broyage seraient actives seulement dans le cas où il y a, en présence, des corps de Paramécies de type complémentaire (l'un au moins étant vivant).

(1) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **31**, 1954, p. 404-410.
(2) *Sc. Rep. Tôhoku Univ.*, **16**, 1949, p. 141-143.
(3) *Ibid.*, **18**, 1950, p. 270-275.
(4) *Genetics*, **27**, 1942, p. 269-285.
(5) *Anat. Rec.*, **94**, 1946, p. 347.
(6) *Ibid.*, **96**, 1946, p. 531.
(7) *Amer. Nat.*, **82**, 1948, p. 85-95.
(8) TARTAR et CHEN, *Biol. Bull.*, **80**, 1941, p. 130-138.
(9) E. VIVIER, *Comptes rendus*, **242**, 1956. p. 3118.

ENTOMOLOGIE. — *La parthénogenèse facultative deutérotoque de* Centroptilum luteolum (*Müll.*) (*Éphéméroptère*). Note (*) de M. **CHARLES DEGRANGE**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Présence chez cet Éphémère d'une parthénogenèse facultative de type deutérotoque : quelques pontes ont donné jusqu'à 80 % d'éclosions et l'élevage des deux premières générations parthénogénétiques a permis l'obtention d'adultes des deux sexes.

Nous avons précédemment signalé (1) l'existence de plusieurs cas de

parthénogenèse chez les Éphémères. Pour l'une de ces espèces : *Centroptilum luteolum* (Müll.), il nous a été possible de poursuivre l'élevage d'un certain nombre de larves des deux premières générations parthénogénétiques jusqu'au stade imaginal.

Tous les imagos ♀ utilisés provenaient de nymphes strictement isolées et les œufs de ces femelles vierges ont été recueillis à la suite de pontes provoquées de 12 à 48 h après la dernière mue. Le nombre d'œufs ainsi obtenus variait de 900 à 1800 suivant le sujet utilisé.

La durée du développement embryonnaire est en relation étroite avec la température : elle a été pour une même ponte parthénogénétique de 14 jours pour un lot conservé à 16° et de 88 jours pour un autre lot maintenu à 7°. De plus, alors que dans les pontes fécondées toutes les éclosions se produisent en 48 h, les éclosions de certaines pontes parthénogénétiques se sont poursuivies durant plus de 140 jours.

Il apparaît donc qu'un phénomène de régulation intervient plus ou moins tôt après la déposition des œufs pour en provoquer le développement : ainsi s'expliqueraient les éclosions très échelonnées des pontes parthénogénétiques.

La lumière ne semble jouer aucun rôle sur la durée du développement embryonnaire des pontes fécondées ou parthénogénétiques; les œufs d'une même ponte placés à l'obscurité éclosent dans le même temps que ceux restés à la lumière naturelle. Enfin, nous n'avons pu observer aucune périodicité dans les éclosions, celles-ci se produisent à toute heure du jour et de la nuit.

Les pourcentages d'éclosions des pontes parthénogénétiques varient avec les individus et surtout avec les conditions d'incubation. Dans certaines pontes nous avons pu obtenir jusqu'à 80 % d'éclosions. La mortalité très importante des larves néonates parthénogénétiques est tout à fait comparable à celle des larves provenant des pontes fécondées placées dans les mêmes conditions et doit être attribuée aux difficultés d'élevage des Éphémères à ce stade.

Une ponte parthénogénétique du 1er juin 1955 dont les éclosions se sont poursuivies du 1er au 21 juillet suivant nous a donné 2 ♂ (1 imago, 1 subimago) et 14 ♀ (3 nymphes, 4 subimagos et 7 imagos) entre le 24 août et le 10 novembre de la même année. Les adultes femelles ainsi obtenus étaient semblables à la femelle d'origine et ont à leur tour déposé des œufs dont le développement a permis l'élevage de la deuxième génération parthénogénétique.

C'est ainsi que deux de ces pontes en date des 31 août et 5 septembre 1955 nous ont donné respectivement : la première 8 ♀ (5 subimagos, 3 imagos) ♂ (nymphe), la seconde 3 subimagos ♀ et 1 imago ♂ entre le 23 mai et le 20 juin 1956. La troisième génération parthénogénétique est en cours

de développement et une série d'expériences entreprises avec une autre souche nous ont confirmé ces résultats.

Les recherches de H. Katayama (2) ont démontré l'homogamétie du sexe femelle chez l'Éphéméroptère *Ameletus costalis* Mats. L'apparition d'individus mâles normaux mais en nombre restreint, dans une lignée parthénogénétique de *Centroptilum luteolum* (Müll.) serait comparable à ce qui a été observé chez certains Phasmides présentant une parthénogenèse accidentelle ou constante (3).

Ces résultats pourraient expliquer la présence de mâles sporadiques chez des espèces parthénogénétiques comme *Ameletus ludens* Needhm. et permettre d'interpréter, par la présence d'une parthénogenèse facultative, le cas d'*Ephemerella rotunda* Morg., autre espèce américaine, où la présence des mâles est intermittente.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1082 et **241**, 1955, p. 1860.

(2) *Japan. J. Genetics*, **15**, n° 3, 1939, p. 139-144.

(3) P. Cappe de Baillon, M. Favrelle et G. de Vichet, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, **72**, 1938, p. 1-46.

ENTOMOLOGIE. — *Le poids et le nombre d'ovarioles chez les larves nouveau-nées de* Locusta migratoria migratorioides *R. et F.* Note (*) de MM. **Frédéric O. Albrecht** et **Michel Verdier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le nombre d'ovarioles chez les Acridiens semblent être d'autant plus variable qu'il est plus élevé. Nous-mêmes avons trouvé chez des *Locusta* adultes des valeurs comprises entre 58 et 112 (soit approximativement du simple au double).

I.-A. Rubtzov (1) a montré l'influence de l'alimentation des larves et des conditions microclimatiques sur cette variation. Nous ne savons pas toutefois si le nombre très différent des œufs par oothèque des femelles de phase différente [exemples : *Locusta*, M. Norris (2); *Schistocerca*, P. Hunter-Jones (3) entre autres] est dû soit à un nombre d'ovarioles systématiquement différent chez ces deux types de femelles, soit au non-fonctionnement de certaines ovarioles chez les femelles de la phase *gregaria* pour un nombre équivalent d'ovarioles dans les deux types. On sait d'autre part que l'état phasaire des parents influe sur la taille des larves nouveau-nées qui en découlent chez *Schistocerca gregaria* Forsk., et *Nomadacris septemfasciata* Serv., F. O. Albrecht (4), ce qui est aussi vérifié chez *Locusta* (observations personnelles).

Cette Note et les publications ultérieures portent sur une relation précise entre ces faits. Le travail est mené sur *Locusta migratoria migratorioides* R. et F., élevé au Laboratoire de Mlle G. Cousin. L'élevage, entraînant le type grégaroïde, est réalisé en cages de $60 \times 40 \times 40$ cm, dans lesquelles 100-150 larves ou 30-80 adultes sont groupés depuis plusieurs générations.

O. E. Nelsen (5) montre chez *Melanoplus differentialis* Thomas, que la formation des ovarioles se fait à la fin de la blastocinèse. Jannone (6) pour *Dociostaurus maroccanus* Thunb. donne des chiffres et des figures d'ovarioles comparables pour les larves nouveau-nées et les adultes.

Technique et mesures. — Les femelles d'une même oothèque sont pesées dans les premières heures suivant l'éclosion, avant toute alimentation. Elles sont ensuite disséquées par la face dorsale sous alcool à 70 % pour fixer les ovaires. Ceux-ci sont extraits avec la partie antérieure des oviductes et une partie du filament axial. Ils sont ensuite colorés à l'hémalun de Masson et montés soit dans le baume du Canada, soit dans le sirop d'Apathy.

Les pesées à la balance, dans un petit tube taré, ne permettent qu'une approximation de 0,5 mg. Le décompte des ébauches d'ovarioles se fait avec une imprécision d'une par ovaire.

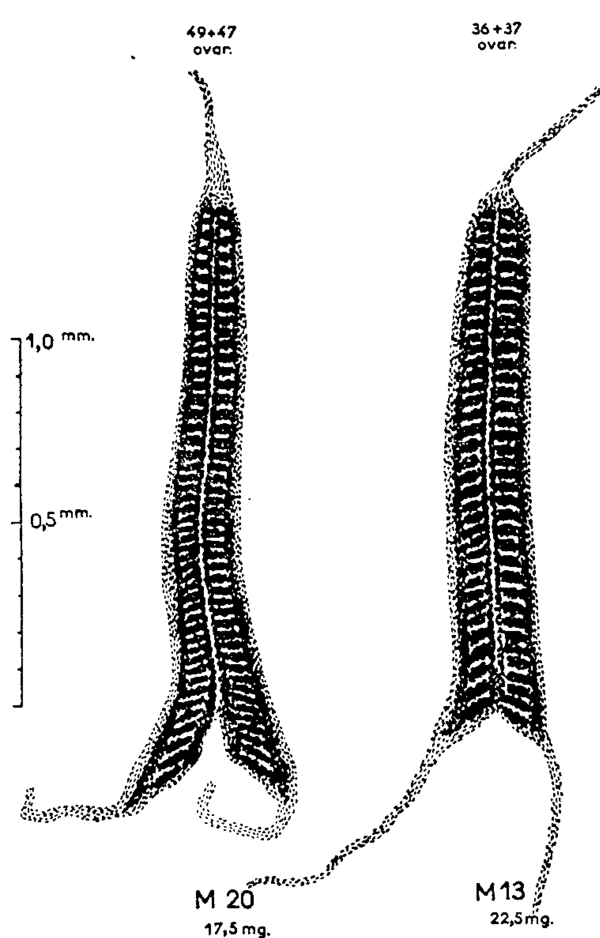


Fig. 1.

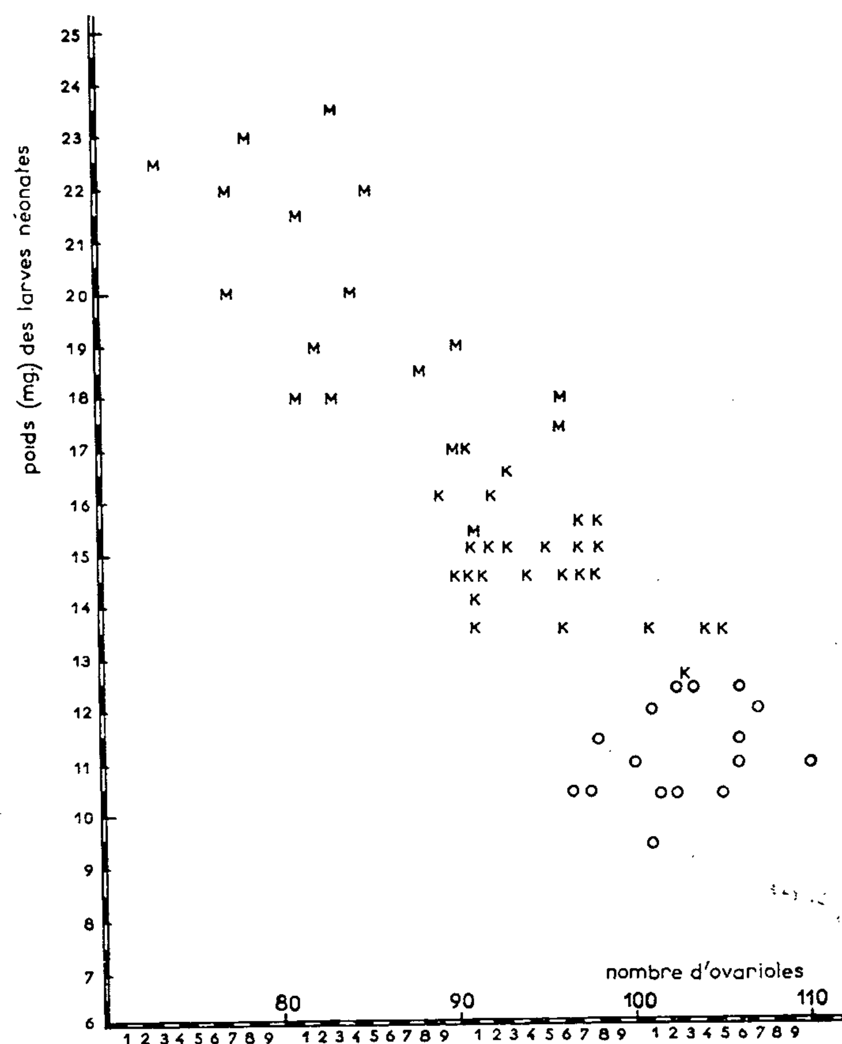


Fig. 2.

Fig. 1. — Deux ovaires à nombre d'ovarioles différent, et le poids des larves correspondant.

Fig. 2. — Corrélation poids et nombre d'ovarioles dans les femelles nouveau-nées issues des oothèques K, M et O.

Aspect des ovaires. — A part le nombre d'ébauches d'ovarioles :

— la topographie des ovaires est conforme à celle donnée pour *Docio-staurus* par C. Jannone ([6]);

— la répartition des groupes cellulaires : ovogonies, cellules pariétales des ovarioles, cellules oviductaires, tractus épithéliaux latéraux et axial, est conforme à celle décrite par O. E. Nelsen ([5]) pour *Melanoplus*, sauf l'espace entre les ovarioles, nettement plus grand chez *Locusta*, même dans les parties antérieures et postérieures des ovaires, et même au début du premier stade.

Résultats. — Le nombre des ébauches d'ovarioles (moyenne pour toutes les femelles d'une oothèque) est inversement proportionnel au poids des larves nouveau-nées (moyenne pour une oothèque). L'étude des valeurs obtenues (R. E. Blackith, Imperial College, Londres) montre que pour une augmentation de 1 mg du poids des femelles nouveau-nées, on obtient, en moyenne, une diminution de 1,78 ovarioles.

Dans certains cas, la relation existe encore à l'intérieur d'une oothèque.

La figure 1 illustre la topographie des ovaires, peu après la naissance, et montre l'opposition entre le nombre d'ovarioles et le poids des larves.

La figure 2 représente la répartition des données individuelles pour les larves de trois oothèques seulement : deux de celles-ci représentant une oothèque à poids moyen bas (O) et une oothèque à poids moyen élevé (M) pour notre population grégaroïde; l'oothèque K étant parmi celles de position intermédiaire.

Discussion. — Cette Note montre la grande différence qui peut exister entre le nombre d'ovarioles pour les femelles nouveau-nées de *Locusta* en population grégaroïde.

Le nombre d'ovarioles, qui semble être déterminé à la naissance, conditionne la limite supérieure du nombre d'œufs par oothèque, la limite inférieure étant liée au non-fonctionnement parfois temporaire [surtout en fin de vie adulte, J. Phipps (7) et observations personnelles] de certaines ovarioles.

Alors que le poids des larves, et par suite le nombre des stades, est une manifestation de l'état phasaire des parents, il apparaît ici que c'est l'influence des grands-parents qui peut conditionner le nombre d'œufs par oothèque.

Il reste maintenant à chercher de quelle manière l'influence parentale peut intervenir pour modifier (au moins en cas de changement de densité de population) une situation déterminée par le grand-parent; soit par non-fonctionnement d'ovarioles, soit par une vitellogenèse d'intensité différente, soit par un autre mécanisme.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) *Bull. ent. Res.*, 25, 1934, p. 339-348.

(2) *Anti-Locust Bull.*, London, n° 6, 1950.

(3) Anti-Locust Research Centre, Communication du 21 juillet 1955.

(4) *Agric. Tropicale Bot. App.*, nos 3-4, mars-avril 1955.

(5) *J. Morph.*, 55, 1934, p. 515-544.

(6) *Boll. Lab. Ent. agr. Portici*, 4, 1939, p. 1-443.

(7) *Bull. ent. Res.*, London, 40, 1950, p. 539-557.

PATHOLOGIE DES INSECTES. — *Essai d'utilisation des polyèdres isolés de la Processionnaire du Pin, comme méthode de lutte biologique contre cet insecte.* Note (*) de MM. **Émile Biliotti**, **Pierre Grison** et **Constantin Vago**, présentée par M. Émile Roubaud.

La pulvérisation directe sur des colonies naturelles saines de chenilles de Processionnaires du Pin, d'une suspension de Polyèdres isolés de chenilles contaminées environ un an auparavant, a permis d'étendre efficacement la virose aux colonies traitées.

La chenille Processionnaire du Pin, dont les mœurs sont bien connues des naturalistes, commet périodiquement de graves dégâts dans la forêt landaise et dans l'ensemble des peuplements de Pins et même de Cèdres du Bassin Méditerranéen où elle se maintient à l'état « endémique ». Ses « gradations » sont rompues par l'intervention de nombreux parasites entomophages [1] et aussi par l'apparition épizootique de certaines viroses [2].

Partant de la connaissance et de l'isolement des polyèdres responsables de cette maladie [3], nous avons essayé de provoquer une épizootie en dispersant artificiellement les germes infectieux dans une population de chenilles infestant quelques arbres.

La suspension virulente a été obtenue à partir des larves de Processionnaires du Pin, récoltées entre février 1953 et janvier 1954, au Maroc dans les localités de Michliffen, Ichou et Seheb, par les soins des Services Forestiers [4], ainsi qu'en France, à Toulon et dans les Landes, par les soins de la Station Centrale de Zoologie Agricole. L'envoi de grosses quantités de larves a été précédé, dans chaque cas, de prélèvements destinés au diagnostic pathologique, afin de vérifier la présence et l'intensité de la virose à polyèdres. Le type habituel des viroses constatées était celui intranucléaire, avec affinités pour les tissus adipeux et péritrachéaux. Mentionnons cependant que, sur certains exemplaires, nous avons déterminé une localisation cytoplasmique, avec affinité vis-à-vis de l'épithélium intestinal et avec polyèdres non membraneux. Les deux types d'affinités se sont trouvés d'ailleurs souvent chez une même larve. L'extraction de la matière virulente a été réalisé selon une technique voisine de celle décrite par F. T. Bird [5], c'est-à-dire jusqu'à sa séparation, par double centrifugation, de la masse surnageante de débris organiques, à partir d'une macération des chenilles légèrement décomposées dans l'eau.

Il ne nous a pas semblé utile de pousser davantage la purification des corps d'inclusion, car, pour le but du traitement, les souillures co-sédimentées n'ont pas paru présenter d'inconvénients.

La suspension de polyèdres a été desséchée sur plaques de verre sous l'effet d'un courant d'air de 20° C, et conservée sous cette forme et à la même température pendant 10 à 16 mois, dans des récipients fermés au coton, sans aucun vide.

Quelques jours avant l'emploi, le liquide virulent a été reconstitué sous forme de suspension aqueuse dosée à 1000 000 de polyèdres par centimètre cube.

Après avoir été diluée dix fois (par conséquent ramenée à la concentration de 100 000 polyèdres par centimètre cube), la suspension a été pulvérisée, le 17 novembre 1954, à la colline du Gros Pin, à Hyères, sur quatre arbres portant des colonies d'environ 200 Chenilles du 3e âge. Ils ont reçu chacun une pulvérisation d'environ 250 cm^3 de suspension virulente, sur la totalité de l'arbre pour deux jeunes Pins (de 0,50 m de hauteur) et sur la seule face portant les nids pour les deux autres arbres un peu plus élevés (de 2 m de hauteur).

Dans deux des cas, les chenilles étaient à l'intérieur du nid et dans les autres hors des nids.

Pendant la semaine qui suivit le traitement, les observations fréquentes qui furent faites permirent de constater une alimentation très faible, puis une réduction fort nette de l'activité tisserande des chenilles.

Cinq semaines après l'application, et tandis que les nids et les colonies des arbres voisins des Pins traités avaient un aspect et une activité normaux, ceux des arbres soumis à l'essai présentaient les caractères suivants :

— deux nids étaient abandonnés;

— un troisième nid contenait à l'intérieur de nombreuses dépouilles de chenilles de 3e et 4e âges et une demi-douzaine de cadavres frais;

— un quatrième nid abritait 42 chenilles vivantes et 15 cadavres frais du 3e âge; huit chenilles vivantes et deux cadavres du 4e âge.

Le diagnostic pathologique réalisé immédiatement a permis de déceler, chez la totalité des larves mortes, une polyédrie généralisée avec un nombre de corps d'inclusion libérés correspondant au degré le plus fort qu'on rencontre chez les larves atteintes.

Il est intéressant de noter, d'une part que la mortalité s'est produite au moment de la troisième mue larvaire et après une période de réchauffement atmosphérique; d'autre part qu'il est possible d'utiliser sur le terrain, des préparations de corps d'inclusion de virus obtenues environ un an auparavant.

Ces résultats, sous réserve de nouvelles expérimentations, présentent une perspective encourageante pour la poursuite des recherches et des mises au point dans le domaine de l'utilisation des maladies à virus comme méthode de lutte biologique contre certains ravageurs.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) P. GRISON et E. BILIOTTI, *C. R. Acad. Agric.*, 39, 1953, p. 226-2267.

(2) P. GRISON et C. VAGO, *C. R. Acad. Agric.*, 39, 1953, p. 485-487.

(3) C. VAGO, *Ann. Epiph.*, 39, n° 3, 1953, p. 319-332.

(4) M. le Directeur Métro nous a fourni de précieuses indications sur l'évolution de la Processionnaire au Maroc.

(5) *Canad. Ent.*, 85, 1953, p. 433-437.

PATHOLOGIE DES INSECTES. — *Signification pathologique des tumeurs héréditaires de la drosophile* (Drosophila melanogaster *Meig.*). Note (*) de M. **SABBAS GHELELOVITCH**, présentée par M. Émile Roubaud.

Deux processus différents contribuent à la formation des tumeurs héréditaires de la drosophile : un processus néoplasique et un processus inflammatoire. La multiplication des hémocytes anormaux provoque de la part de l'organisme une réaction de défense qui se traduit par l'afflux des hémocytes normaux et l'encapsulation des foyers néoplasiques.

La signification pathologique des formations mélaniques héréditaires de la drosophile est encore loin d'être élucidée. Si les premiers auteurs qui ont étudié ces formations étaient unanimes à les désigner par le terme de tumeurs et à les considérer comme le résultat d'un processus néoplasique, dans les publications récentes la tendance prédominante est de ne voir en elles que la manifestation d'un phénomène inflammatoire.

L'absence de mitoses dans ces formations, ainsi que leur aspect histologique qui rappelle, à beaucoup d'égards, celui des capsules leucocytaires, souvent formées chez les insectes autour des particules étrangères, des foyers d'infection, ou même autour de leurs propres tissus nécrosés ou en voie de dégénérescence, apportent, en effet, des arguments en faveur de cette dernière interprétation.

L'origine hémocytaire des cellules qui composent ces formations (1) rend, semble-t-il, celle-ci encore plus vraisemblable.

Cependant, les tumeurs de la drosophile se distinguent par certaines de leurs particularités des capsules leucocytaires typiques. Tandis que les capsules, telles qu'on peut les observer chez les larves de cet insecte, ne sont constituées habituellement que par une ou deux couches d'hémocytes fusiformes, ces mêmes cellules s'organisent dans les tumeurs en masses compactes d'un tissu pseudo-conjonctif. Tandis que les capsules leucocytaires sont bien délimitées, les tumeurs manifestent un pouvoir envahissant et peuvent englober en s'accroissant, des lobes entiers de tissu adipeux apparemment sain.

En étudiant attentivement les coupes sériées passant à travers les capsules leucocytaires, on ne manque pas de découvrir à l'intérieur de celles-ci,

le corps ou l'organisme étranger qui a provoqué leur formation. On n'aperçoit rien de semblable sur les coupes des tumeurs.

Enfin, en plus des cellules fusiformes, on rencontre, dans les tumeurs, des hémocytes d'un aspect différent, qui se présentent tantôt isolément, tantôt groupés par petits amas. Ces cellules ont une forme polygonale et possèdent de gros noyaux.

Le seul examen morphologique ne permet pas de décider avec certitude de la signification pathologique des tumeurs de la drosophile.



J'ai été amené à essayer de résoudre ce problème par la voie expérimentale. Mon raisonnement était le suivant : si les tumeurs de la drosophile ne traduisent que l'image d'un processus inflammatoire, le blocage des hémocytes de la larve, au moment ou avant la formation des ébauches tumorales, devrait aboutir à l'inhibition de celles-ci; si, par contre, ces tumeurs se développent comme le résultat d'un processus néoplasique, le blocage des hémocytes ne devrait pas influencer beaucoup leur développement.

Dans le but de réaliser cette expérience, j'ai inoculé aux larves d'une souche tumorale *tu vg bw* âgées de 68 ± 2 h, une suspension d'encre de Chine dans l'eau physiologique. Les contrôles préliminaires avaient montré, en effet, que chez les larves de cette souche les tumeurs ne commencent à apparaître que vers la 70[e] heure après leur éclosion de l'œuf.

Les larves inoculées ont été fixées 20 à 24 h après l'injection d'encre. A l'examen histologique, certaines de leurs tumeurs présentèrent un aspect tout à fait particulier (*fig.*). Elles étaient composées presque uniquement de cellules polygonales. La masse de ces cellules dépassait de beau-

coup la masse totale des cellules de ce type qu'on trouve dispersées dans le stroma des tumeurs chez les témoins.

Les cellules polygonales des tumeurs de la drosophile sont donc capables de se multiplier activement et le rythme de leurs divisions, s'il n'est pas freiné par la présence des hémocytes fusiformes, est considérable.

Ainsi, la distinction, au sein des tumeurs, de deux sortes de cellules différenciables morphologiquement, correspond à une réalité biologique. Les cellules polygonales qui diffèrent des hémocytes normaux de la larve par leur grande taille, par les dimensions relatives de leurs noyaux, par l'affaiblissement de leur pouvoir de phagocytose et par un pouvoir de multiplication accru, sont bien des cellules néoplasiques. Les cellules fusiformes, dont l'accumulation dans les tumeurs peut être empêchée par le blocage des phagocytes, doivent être identifiées aux phagocytes normaux.

Le processus de l'histogénèse tumorale chez la larve de la drosophile peut alors s'interpréter de la façon suivante : les formations tumorales sont le résultat de la superposition de deux phénomènes différents. Elles débutent par la multiplication de cellules néoplasiques. La présence des foyers de cellules néoplasiques provoque, de la part de l'organisme, une réaction de défense qui aboutit à leur isolement et à leur encapsulation. Le tissu inflammatoire constitué par les phagocytes normaux de la larve contribue, dans une très large mesure, à la construction de ces formations pathologiques, appelées couramment tumeurs de la drosophile.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 3127.

BIOLOGIE. — *Croissance dysharmonique de la crête du Coq domestique maintenu à l'obscurité.* Note de M. **Pierre Leroy**, présentée par M. Robert Courrier.

Le Coq domestique adulte ou en voie de croissance réagit à l'obscurité par une hypertrophie de la crête; le poids de cet organe peut être plus de deux fois supérieur à celui de la crête d'animaux de même race, élevés à la lumière solaire. Le développement somatique et sexuel est normal.

L'influence de l'obscurité sur la croissance de la crête des coqs castrés, traités aux hormones androgènes a été signalée en 1931 par Womack (1), en 1932 par Freud (2) et en 1944 par Caridroit (3) : à égalité qualitative d'hormones mâles injectées, la crête croît plus rapidement en l'absence de lumière.

En 1932, Buchner (4) obtenait sur des coquelets élevés en batterie et ne recevant pas directement la lumière solaire, l'hypertrophie de la crête

mais un moindre développement des testicules. Vaugien [5] en 1952 montrait que l'obscurité accélère, au contraire, l'évolution de la spermatogenèse chez la Perruche ondulée. Récemment J. Benoit [6] a observé sur des canards maintenus à l'obscurité totale pendant plusieurs années, une activité testiculaire importante et des cycles sexuels plus courts et moins réguliers que ceux des canards élevés à la lumière naturelle.

Les expériences dont nous apportons les résultats indiquent que pour le Coq domestique, l'obscurité presque totale ne nuit pas au développement somatique ni à l'ardeur sexuelle et qu'elle entraîne l'exubérance de croissance de la crête.

Expérience. — 1. Dix coquelets Leghorn Blanc, âgés de 3 mois, ont vécu 142 jours dans une salle de 2,65 m^2 de superficie dont les ouvertures ont été aveuglées; quelques filets lumineux passent entre les planches mal ajustées et sous la porte. L'obscurité n'est donc pas complète, mais la salle est très sombre.

2. Les témoins élevés à la lumière solaire comprennent dix coquelets Leghorn Blanc de même âge et de même provenance que les sujets placés à l'obscurité. La nourriture ordinaire et la boisson ont été distribuées aux deux lots en rations quotidiennes dans les mêmes conditions. La crête a été mesurée et les animaux pesés une fois par semaine. La formule de Pézard : longueur de la crête/$\sqrt[3]{\text{Poids du corps}}$ ou $l/\sqrt[3]{P}$ et le rapport poids de la crête/poids du corps ou c/P, expriment la « longueur relative » et le « poids relatif » de la crête.

Résultats. — Malgré les grands froids du mois de février, les animaux témoins et en expérience ont peu souffert, bien que la croissance de la crête ait marqué un temps d'arrêt. Dans l'ensemble, on peut dire que les coquelets placés à l'obscurité se sont développés normalement, sauf l'un d'entre eux qui fût sacrifié au bout de 60 jours. Pour tous les autres la crête est hypertrophiée et tombante; chez certains sujets son poids dépasse 80 et même 100 g. Sa croissance a été continue jusqu'à la fin de l'expérience alors que la crête des témoins était stabilisée, 3 semaines avant l'autopsie.

Les moyennes obtenues sur dix témoins et sur neuf animaux en expérience sont les suivantes :

	Témoins.	Coqs en expérience.
Poids du corps...........	1850 g	2 000 g
Longueur de la crête......	112 mm (M : 128; *m* : 85)	152 mm (M : 169; *m* : 130)
Poids de la crête.........	34,5 g (M : 43,2; *m* : 15)	74,7 g (M : 102,8; *m* : 46)
Poids des testicules.......	25,5 g (M : 32; *m* : 13)	32,5 g (M : 42; *m* : 4,6)
$\frac{l}{\sqrt[3]{P}}$......................	9,16	12,3
$\frac{c}{P}$......................	0,016	0,047

La crête hypertrophiée perd rapidement son exubérance dès que l'animal est placé, à nouveau, dans des conditions d'éclairement normal. Nous l'avons observé sur des sujets restés 15 semaines à l'obscurité et remis à la lumière solaire lorsque leur crête était de grande dimension.

D'autre part des injections de testotérone (1000 µg par jour pendant 12 jours consécutifs) n'ont pas réussi à redresser la crête; elles ont cependant arrêté sa croissance.

Une semaine après la fin des injections la crête avait gagné 3 mm en longueur et 5 en hauteur pour l'un des deux sujets injectés; 5 mm en longueur et 4 en hauteur pour l'autre.

De cet exposé quelques observations se dégagent : 1° l'obscurité presque complète dans laquelle des coqs sont maintenus plusieurs mois consécutifs, n'empêche pas le développement somatique normal ni l'acquisition de la maturité sexuelle des sujets; 2° elle semble modifier les facteurs intrinsèques de croissance de la crête. Le développement dysharmonique de l'organe récepteur peut résulter, au moins partiellement d'une hypersécrétion des hormones mâles et de la sensibilité accrue du récepteur. De nombreux facteurs, externes et internes, peuvent intervenir dans le mécanisme de cette croissance anormale et même aberrante de la crête : absence de radiations solaires, exclusion des changements fréquents d'éclairement, suppression de l'alternance jour-nuit, claustration relative, modifications psychiques..., intervention du système hypothalamo-hypophysaire, du système nerveux végétatif, peut-être de certaines glandes endocrines : thyroïdes, surrénales. Nous ne sommes pas encore en état de préciser le complexe factoriel qui intervient ici.

3. L'affaissement de la crête est un fait constaté sur tous les sujets maintenus à l'obscurité ou la semi-obscurité (Buchner, *loc. cit.*). On pourrait penser que le poids de la crête est la cause de cet affaissement; mais on observe que *a*. la crête tombe sur le côté avant d'avoir atteint des dimensions exceptionnelles et que *b*. à égalité de volume celle des coqs élevés à la lumière solaire est droite. La quantité de parenchyme de la crête n'intervient pas seule ici, mais sa constitution même.

(1) WOMACK, KOCH, DOMM et JUHN, *J. Amer. Pharm. Exp. Therap.*, **41**, 1931, p. 173.
(2) J. FREUD, LAQUEUR et VON POMPEN, *Endokrinol.*, **10**, 1932, p. 1.
(3) CARIDROIT et RÉGNIER, *C. R. Soc. Biol.*, **138**, 1944, p. 157.
(4) BUCHNER, INSKO et MARTIN, *Amer. J. Physiol.*, **102**, 1932, p. 271.
(5) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1489.
(6) J. BENOIT, ASSENMACHER et BRARD, *J. Physiol.*, **48**, 1956, p. 388.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Métabolisme de la bétaïne dans le glomérule de Betterave.* Note de M. **Alfred Simenauer**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous observons une consommation de bétaïne au cours de la phase d'imbibition précédant la germination de *Beta vulgaris*. Le phénomène observé semble lié aux manifestations de la vie. Nous n'apportons que des indications négatives pour l'explication du phénomène.

Les études sur les variations et le mode de formation de la bétaïne $(CH_3)_3N^+CH_2CO_2^-$ des végétaux sont loin d'avoir éclairci son rôle physiologique. Stanek [1], Klein et Linser [2], B. T. Cromwell et S. D. Rennie [3] ont établi que la quantité absolue de bétaïne croît au cours de l'évolution de la plante, alors même que son taux centésimal diminue dans certaines périodes.

Ces conclusions ne sont pas entièrement inattaquables, car la chimie analytique de la bétaïne demeure assez aléatoire. En améliorant la préparation des extraits, en précisant les conditions de précipitation du reineckate ou du periodure en milieu acide, en contrôlant par chromatographie et par électrophorèse sur papier l'identité de la bétaïne dosée, nous ne réussissons pas encore à obtenir des résultats à l'abri de tout reproche. A l'heure actuelle, nous tentons l'identification d'une substance différente de la bétaïne, accompagnant celle-ci dans presque tous les essais de séparation.

Néanmoins, par l'application simultanée de diverses méthodes, nous obtenons des résultats mieux assurés que les résultats classiques. Nous confirmons les résultats des auteurs antérieurs sur la betterave à sucre *Beta vulgaris*. Le taux de bétaïne croît dans la plante au cours de son développement; les racines sont plus riches que les feuilles au début de la végétation (plantule 4 feuilles : racines 7 mg de bétaïne par gramme, feuilles : 3,7 mg/g); leur taux de bétaïne diminue au fur et à mesure qu'elles prennent de l'ampleur (à environ trois mois, 2,2 mg de bétaïne par gramme), alors que celui des feuilles croît (sur le même prélèvement, en moyenne 6,2 mg/g); les feuilles jeunes sont plus riches que les feuilles adultes. Nos chiffres sont de l'ordre de grandeur de ceux de Cromwell et Rennie [3].

Nous avons voulu nous rendre compte à quel moment la bétaïne prenait naissance dans la plante, ce qui n'a pas été précisé jusqu'ici, et nous avons étudié la phase précoce de la végétation. Nous avons observé ainsi un phénomène nouveau.

Les teneurs en bétaïne des glomérules mis à imbiber pendant des durées croissantes, sur un papier filtre maintenu humide, sont les suivantes (expériences choisies parmi une quinzaine, toutes concordantes) :

Durées d'imbibition en heures	0.	7.	15.	33.	72.
Bétaïne, en milligrammes par gramme de glomérule primitif :					
à 15°	6,90	6,68	6,32	–	2,07
à 20°	–	6,72	6,28	5,05	2,16
à 25°	–	6,73	–	5,21	1,95

L'ensemble des expériences-témoin démontre que cet appauvrissement n'est pas dû au développement de moisissures, comme celui observé par Ackermann [4]. *Dans la phase d'imbibition qui précède la germination proprement dite, et avant que les phénomènes de végétation ne soient apparents, le taux de bétaïne de* Beta vulgaris *subit une chute sensible, de l'ordre de* 70 % *en* 72 h.

Cherchant à ramener le phénomène à une réaction enzymatique simple, nous n'avons pas réussi à observer la disparition de bétaïne *in vitro*, que ce soit en étudiant un extrait aqueux de graines primitives, un broyat de graines primitives, ou un broyat de graines imbibées, c'est-à-dire de celles-là même qui présentent le phénomène. Il y avait également constance de la bétaïne dans la graine immergée dans l'eau, conditions dans lesquelles elle s'imbibe, mais ne germe pas. Jusqu'à présent, nous n'avons donc observé le phénomène que sur la graine organisée dans les conditions de la vie.

La localisation du phénomène à l'intérieur du glomérule ne nous a pas été accessible jusqu'à présent. Nous avons cependant pu relever l'indication suivante : si le liquide d'imbibition ne contient que des traces négligeables de bétaïne, par contre un rapide lavage des glomérules par agitation violente au sein de l'eau, porte en solution une partie de la bétaïne avec la desquamation de l'organe :

Durées d'imbibition en heures	0.	7.	15.	33.	72.
Bétaïne entraînée, en milligrammes par gramme de graine primitive :					
à 15°	indosable	2,70	2,13	2,22	indosable
à 25°	»	–	1,91	1,80	0,15

Comme il n'y a pas de desquamation dans le cas du glomérule non imbibé, nous ne pouvons pas affirmer, d'après le chiffre au temps zéro, que les parties superficielles sont dépourvues de bétaïne à l'origine; cependant, il nous semble que ces résultats plaident en faveur d'une migration de la bétaïne vers la surface, qui serait le siège du phénomène.

Cherchant à déterminer les produits de transformation de la bétaïne, nous avons constaté qu'elle ne figure pas sous une forme complexe peu extractible, car les méthodes usuelles d'hydrolyse (chlorhydrique, sulfurique, nitrique, barytique, sodique) n'ont pas permis de retrouver de

quantités notables de bétaïne supplémentaire dans les graines, siège du phénomène décrit.

Le phénomène ne donne lieu ni à un accroissement du taux de créatine totale (même si l'eau d'imbibition contient du glycocolle ou de la colamine), ni à la formation de méthionine. La quantité d'azote (Kjeldahl) extractible par l'eau distillée décroît en même temps que la bétaïne, sans qu'il y ait émission de bases volatiles.

Durées d'imbibition en heures	0.	7.	15.	33.	72.
Azote extrait, en milligrammes par gramme :					
à 15°	2,45	2,65	2,69	2,29	2,02
à 25°	–	2,80	2,51	2,20	1,97

Le dosage d'azote (Kjeldahl) effectué sur la graine entière accuse 16,7 mg/g.

Bien que nous ne puissions pas donner d'indications sur la manière dont la bétaïne est utilisée, nos expériences établissent qu'elle joue un rôle : elle n'est pas un simple produit de désassimilation ([5]), ([2]), puisqu'elle est consommée au moment où la plante vit sur ses réserves.

([1]) *Hoppe-Seyl. Z. physiol. Chem.*, **48**, 1906, p. 334; **72**, 1911, p. 402.
([2]) *Arch. f. wiss. Bot.*, **19**, 1933, p. 366.
([3]) *Biochem. J.*, **55**, 1953, p. 189; **58**, 1954, p. 318.
([4]) *Z. f. Biol.*, **64**, 1914, p. 44.
([5]) E. Schulze et G. Trier, *Hoppe-Seyl. Z. physiol. Chem.*, **76**, 1911, p. 258.

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national français de mécanique, transmise par son Secrétaire général, M. **Maurice Roy**, l'Académie constitue comme suit, la délégation française au **IXe Congrès International de Mécanique appliquée** qui aura lieu, à Bruxelles, du 5 au 13 septembre prochain :

MM. **Albert Caquot**, **Émile-Georges Barrillon**, **Joseph Pérès**, **Georges Darrieus**, **Maurice Roy**, **Léopold Escande**, Membres de l'Académie; **Georges Bouligand**, **Joseph Kampé de Fériet**, Correspondants;

MM. **Marcel Bismut**, **Edmond Brun**, **Henri Cabannes**, **Gérard Couchet**, **Étienne Crausse**, **Antoine Craya**, **Alexandre Favre**, **Maurice Fenain**, **Luc Gauthier**, **Paul Germain**, **Paul Guienne**, **René Guilloton**, **A. Harouimi**, **Yves Jullien**, **Roger Kling**, **Julien Kravtchenko**, **Henri Le Boiteux**, **Robert Legendre**, **Lucien Malavard**, **Marcel Mathieu**, **Robert Mazet**, **Nicolas Minorsky**, **Henri Pailloux**, **Max Plan**, **Philippe Poisson-Quinton**, **Charles Roumieu**, **Aimé Sestier**, **David Sochat**, **Jacques Valensi**.

Sur la proposition du Comité national de la Chimie, transmise par son Président, M. **Charles Dufraisse**, l'Académie constitue comme suit, la délégation Française au **XVe Congrès International de Chimie pure et appliquée**, qui aura lieu, à Lisbonne, du 9 au 16 septembre prochain :

M. **René Fabre**, Membre de l'Académie, Chef de la délégation française;

M. **Jacques Bénard**, Mlle **Denise Bézier**, MM. **Jean Brocart**, **Jean Bureau**, **Georges Champetier**, **Gaston Charlot**, **Raymond Delaby**, **Lucien Ducret**, **Clément Duval**, **Roland Gauguin**, **Albert Kirrmann**, **Charles Long**, **François Martin**, **Henri Moureu**, **Charles Prévost**, **Marcel Servigne**, **Xavier Thiesse**, **René Truhaut**.

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 JUILLET 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue aux Membres d'une délégation scientifique de l'U. R. S. S. : MM. **Benedikt Djelepov**, **Nicolas Vlassov**, **Alex. Akhiezer**, **Jacob Smorodinsky**, **Alex. Ponasenkov**, **Mitrofan Pasetchnik**, **A. S. Davidov**, **V. A. Malich**, **S. A. Skvortzov**, **A. K. Krassin**, qui ont été conviés par la Direction des Relations culturelles au Ministère des Affaires Étrangères et le Haut Commissariat à l'énergie atomique, à venir visiter des centres scientifiques français. Il les invite à prendre part à la séance.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action des œstrogènes, des androgènes et des corticostéroïdes sur l'activité thyroïdienne.* Note de MM. **Robert Courrier**, **François Morel**, **Louis Zizine** et **Alexandre Psychoyos**.

L'étude du rapport des radioactivités hématies/plasma (H/P), qui permet d'apprécier la fonction thyroïdienne, ne nous a révélé aucune action précise de la castration, de l'œstrogène, de l'androgène, ni de la désoxycorticostérone pour les doses utilisées. La cortisone semble, au contraire, diminuer l'activité de la thyroïde

Le problème des relations qui unissent les glandes sexuelles et la thyroïde est fort complexe comme en témoigne l'extrême divergence des résultats expérimentaux publiés à ce sujet. Pour certains auteurs, la castration détermine une baisse de l'activité thyroïdienne; pour d'autres, elle est sans action. Des contradictions semblables surgissent quant aux effets de l'administration des hormones sexuelles, œstrogènes et androgènes. Pour les uns, l'injection de ces substances provoquerait une stimulation de la thyroïde; pour d'autres, au contraire, il s'agirait d'un repos; pour d'autres enfin, ce traitement n'exercerait aucune influence. Nous ne pouvons énumérer ici tous les travaux publiés dans ce domaine; on trouvera la bibliographie antérieure dans des Mémoires récents : ceux de Noach ([1]), de Soliman et Reineke ([2]), de Beckers et de Visscher ([3]), de Feldman ([4]) pour l'action des œstrogènes; celui de Kochakian et Evans ([5]) pour l'effet des androgènes.

L'influence des substances cortico-surrénaliennes sur le fonctionnement thyroïdien ne paraît pas conduire à la même confusion. La plupart des auteurs admettent que l'injection de corticotrophine (ACTH) ou de cortisone affaiblit l'activité de la glande. On note toutefois quelques notes discordantes. Celles-ci s'amplifient quand on envisage l'action de la désoxycorticostérone. On consultera à ce sujet le travail de Kleinsorg et Krüskenyer (6), celui de Money, Rawson et de leurs collaborateurs (7).

Nous avons entrepris des expériences sur ces problèmes depuis plusieurs années. Certains résultats furent mentionnés dans un cours au Collège de France en 1951. Nous indiquerons ici l'ensemble de nos conclusions.

Lors de recherches préliminaires, nous avons administré 100 γ *d'œstradiol*, par jour pendant 24 jours, à des Rattes castrées. Après ce traitement, nous avons interrogé leur thyroïde en lui offrant de l'iode radioactif. Nous n'avons pas trouvé de différence sensible dans la pénétration de l'iode chez les animaux traités et chez les témoins, malgré les fortes quantités utilisées.

Le *propionate de testostérone*, à la dose quotidienne de 100 γ pendant 10 jours, ne nous a pas fourni de résultat plus précis chez des rats mâles castrés. Nous avons employé aussi la *prégnèninolone*, substance artificielle plurivalente au point de vue hormonal, dont nous avons étudié, autrefois, les propriétés sexuelles. L. Gallien (8) venait d'affirmer que ce corps se comporte comme un frein sur la thyroïde des Batraciens et retarde ainsi leur métamorphose. 10 mg de prégnèninolone, injectés chaque jour pendant 10 jours à des rats castrés, n'ont pas amoindri la pénétration de l'iode radioactif dans la thyroïde. Mais comme cette pénétration ne représente que le premier temps de l'activité glandulaire, nous avons dosé (A. Horeau) dans la thyroïde les trois formes d'iode (iodure, diiodotyrosine, thyroxine) pour avoir des renseignements sur le métabolisme lui-même. Nous n'avons pas remarqué de différence significative entre les animaux traités et les témoins. Voici, à titre d'exemple, les résultats d'une expérience : 24 rats mâles castrés depuis 50 jours sont placés à température constante et soumis au même régime ; 12 d'entre eux sont les témoins (T), ils reçoivent des injections d'huile d'olive pendant 8 jours ; on fait aux 12 autres (P) une injection quotidienne de 10 mg de prégnèninolone (dans l'huile d'olive) pendant le même temps. A la fin du traitement, les 24 rats reçoivent l'iode radioactif (^{131}I) ; ils sont séparés en groupes de 3 et sacrifiés à différents intervalles. Nous donnons les moyennes obtenues dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Après 1/2 h.		1 h.		2 h.		48 h.	
	P.	T.	P.	T.	P.	T.	P.	T.
% de la dose d'I* injectée, fixé dans la thyroïde............	9,1	8,8	13,2	19,0	29,8	24,2	33	38
% de la radioactivité thyroïdienne, fixé sur la thyroxine...	5,2	6,2	5,6	6,5	8,7	6,4	22,6	19,5

Il semble impossible d'affirmer que la prégnéninolone a exercé un effet caractéristique sur la fonction thyroïdienne dans les conditions de nos expériences.

Nous avons poursuivi récemment nos recherches de la manière suivante : les rats, placés à une température constante de 26°, sont soumis à une alimentation pauvre en iode (régime de Rémington, modifié par Money), avec de l'eau bidistillée comme boisson. Les divers traitements décrits plus loin ne sont appliqués que dix jours après le début de ce régime. A l'issue de ces divers traitements, l'iode radioactif (^{131}I) est injecté dans le péritoine sous forme d'iodure de sodium sans entraîneur, à la dose de 10 μc par 100 g de poids. Vingt heures après cette injection, les animaux sont sacrifiés. On mesure le pourcentage de la dose d'iode fixé dans la thyroïde; on recueille du sang sur héparine, et, après centrifugation énergique, on mesure la radioactivité d'un même poids d'hématies et de plasma. Le rapport des radioactivités H/P permet d'apprécier la fonction hormonale de la thyroïde ainsi qu'il le fut signalé dans ces *Comptes rendus* par R. Courrier, F. Morel, A. Colonge et S. André (9).

Action de l'œstrogène. — Différentes doses d'œstradiol ont été injectées à des lots de 10 rats : 20, 50 et 100 γ par jour pendant 15 jours, ou encore 100 γ par jour pendant 3 jours seulement. Le tableau II donne les résultats obtenus chez les sujets traités et chez les témoins.

TABLEAU II.

Traitement.	Nombre d'animaux.	Durée du traitement (jours).	Radioactivité $\frac{\text{hématies}}{\text{plasma}}$ (rapport H/P).	Fixation thyroïdienne d'I* (% de la dose injectée).
♀ Témoins	10	15	0,21 ± 0,08	57,5 ± 10,3
♀ Castrées	10	15	0,17 ± 0,06	51,2 ± 8,9
♀ Castrées + 20 γ d'œstradiol par jour	10	15	0,19 ± 0,04	37,2 ± 6,4
♀ Témoins	10	15	0,09 ± 0,02	49,2 ± 5,3
♀ Castrées	10	15	0,13 ± 0,04	27,8 ± 5,2
♀ Castrées + 50 γ d'œstradiol par jour	10	15	0,13 ± 0,01	33,2 ± 6,4
♀ Témoins	10	15	0,11 ± 0,04	36,1 ± 6,2
♀ 100 γ d'œstradiol par jour	10	15	0,15 ± 0,03	33,2 ± 5,4
♀ Témoins	10	3	0,21 ± 0,03	58 ± 6
♀ 100 γ d'œstradiol par jour	10	3	0,24 ± 0,04	49 ± 5
♂ Témoins	10	3	0,22 ± 0,04	47 ± 4
♂ 100 γ d'œstradiol par jour	10	3	0,24 ± 0,02	46 ± 6

Action de l'androgène. — Le propionate de testostérone a été utilisé dans les expériences qui ont conduit aux résultats rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Traitement.	Nombre d'animaux.	Durée du traitement (jours).	Radioactivité hématies/plasma (rapport H/P).	Fixation thyroïdienne d'I* (% de la dose injectée).
♂ Témoins	10	15	0,15 ± 0,03	49,2 ± 6,2
♂ Testostérone 2,5 mg par jour	10	15	0,19 ± 0,02	41,3 ± 5,3
♂ Témoins	10	15	0,10 ± 0,01	56,8 ± 4
♂ Castrés	10	15	0,11 ± 0,02	59 ± 5,4
♂ Castrés + testostérone 10 mg par jour	10	15	0,13 ± 0,06	50,1 ± 6,7

Action de la cortisone. — C'est l'acétate de cortisone qui a été injecté sous la peau, soit seul, soit avec du propionate de testostérone. On trouvera les résultats obtenus dans le tableau IV (L. Zizine).

TABLEAU IV.

Traitement.	Nombre d'animaux.	Durée du traitement (jours).	Radioactivité hématies/plasma (rapport H/P).	Fixation thyroïdienne d'I* (% de la dose injectée).
Témoins	10	15	0,13 ± 0,01	73,2 ± 6,5
Cortisone 2,5 mg	10	15	0,25 ± 0,01	64,6 ± 7,2
Témoins	10	15	0,18 ± 0,03	38,4 ± 7,1
Cortisone 2,5 mg	10	15	0,33 ± 0,04	25,4 ± 4,2
Cortisone 2,5 mg + testostérone 2,5 mg	10	15	0,33 ± 0,05	25,2 ± 5,6

Les résultats sur l'action de l'acétate de *désoxycorticostérone* (doca) sont indiqués dans le tableau V.

TABLEAU V.

Traitement.	Nombre d'animaux.	Durée du traitement (jours).	Radioactivité hématies/plasma (rapport H/P).	Fixation thyroïdienne d'I* (% de la dose injectée).
♂ Témoins	10	15	0,17 ± 0,03	70 ± 5
♂ DOCA 0,5 mg par jour	10	15	0,18 ± 0,02	69,5 ± 7

L'examen des tableaux appelle quelques commentaires. Aux trois doses utilisées, l'*oestrogène* ne paraît pas avoir influencé notablement la fonction thyroïdienne. Si la fixation d'iode dans la thyroïde accuse parfois certaines divergences, ces divergences ne se retrouvent pas dans toutes les expériences. Par surcroît, le rapport H/P, qui traduit le pouvoir d'élaboration hormonale de la thyroïde, n'offre de différence significative dans aucun cas.

Les résultats obtenus avec l'*androgène* sont comparables aux précédents. Le

rapport H/P ne permet pas d'observer de modification significative en dépit des doses énormes administrées dans certaines expériences.

Pour les substances cortico-surrénaliennes, il faut faire une distinction. Aux doses utilisées, l'acétate de désoxycorticostérone est resté sans effet. Par contre, l'action de la cortisone paraît indiscutable. Cette hormone a provoqué une réduction sensible de l'activité thyroïdienne; le rapport H/P permet de s'en rendre compte. Mais on remarquera que la fixation de l'iode offre des différences moins nettes.

L'un de nous (L. Zizine) a montré que la testostérone peut s'opposer efficacement à l'atrophie surrénalienne consécutive soit à l'hypophysectomie, soit à l'administration de cortisone. On constate ici que la testostérone n'a pas modifié la baisse fonctionnelle de la thyroïde déterminée par la cortisone.

Pour ce qui est du mode d'action de la cortisone sur la thyroïde, deux explications ont été proposées par quelques auteurs : diminution de la fonction thyréotrope hypophysaire ou action directe sur la thyroïde. R. Courrier et L. Zizine ont constaté que la cortisone, marquée au carbone 14, ne se localise pas dans la thyroïde, mais dans la posthypophyse et dans l'éminence médiane ([10]).

(1) *Acta endocrinologica*, 19, 1955, p. 127 et 139.
(2) *Amer. J. Physiology*, 183, 1955, p. 63.
(3) *Presse médicale*, 63, 1955, p. 1269.
(4) *Endocrinology*, 58, 1956, p. 327.
(5) *Endocrinology*, 58, 1956, p. 279.
(6) *Acta endocrinologica*, 20, 1955, p. 230.
(7) Money, Kraintz, Fager, Kirschner et Rawson, *Endocrinology*, 48, 1951, p. 682, et Money, etc. *J. clin. endocrinol.*, 10, 1950, p. 1282.
(8) L. Gallien, *C. R. Soc. Biol.*, 143, déc. 1949, p. 1570.
(9) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 425.
(10) R. Courrier et L. Zizine, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 315.

Lady **Whittaker** adresse en hommage à l'Académie les Ouvrages suivants de son mari, Sir **Edmund Whittaker**, Correspondant pour la section de Géométrie, décédé : *From Euclid to Eddington, the Tarner lectures*, 1947; *The Modern Approach to Descartes' Problem. The relation of the mathematical and physical sciences to philosophy; A course of modern analysis* (en collaboration avec G. N. Watson); *L'espace et l'esprit; A treatise on the analytical dynamics of particles and rigid bodies; The calculus of observations* (en collaboration avec G. Robinson); *Der Anfang und das Ende der Welt; History of the theories of Aether and Electricity. The Classical Theories;* Id. *The modern Theories* 1900-1926.

MM. **Abilio Fernandes** et **Pierre Martens** adressent en hommage une collection de tirages à part de leurs travaux de botanique.

CORRESPONDANCE.

M. **Abilio Fernandes**, élu correspondant pour la Section de Botanique, adresse ses remerciements à l'Académie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1. *Quelques nouveaux documents sur Jean-Sylvain Bailly*, par Roger Hahn.

2. *Essai bibliographique sur l'œuvre et la correspondance d'Auguste Laurent, précédé d'une Note sur Laurent et Gerhardt*, par Jean Jacques.

3. National Physical Laboratory (Teddington). *Wage Accounting by Electronic Computer*.

4. Universiteit te Gent. *Plechtige opening der Leergangen*, 1951. *Het Postulaat van de Wereldvrede*, par A. Kluyskens.

5. Id. 1954. *Wat is Lucht?* par J. Gillis.

6. Republic of Egypt. Ministry of Commerce and Industry. Mineral Resources Department. Geological Museum. *Paper* n° 1.

7. La Universidad del Zulia. *Segunda Epoca* (Maracaibo), Ano I, n° 1.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur l'impossibilité de quelques relations identiques entre des fonctions entières*. Note de M. **King-Lai Hiong**, présentée par M. Paul Montel.

1. Soient $F(z)$ et $G(z)$ deux fonctions entières privées de zéro dont G ne se réduit pas à une constante; je dis que *l'identité*

$$F'(z)+G(z)\equiv 1 \tag{1}$$

est impossible.

En effet, écartons le cas évident et sans intérêt où F se réduit à une constante; d'après l'hypothèse, on peut poser

$$F(z)=e^{P(z)},\qquad G(z)=e^{Q(z)}, \tag{2}$$

P et Q étant des fonctions entières non constantes. Alors la relation (1) s'écrit

$$P'(z)\,e^{P(z)}+e^{Q(z)}\equiv 1 \tag{3}$$

et l'on en déduit

$$(P'Q'-P''-P'^2)\,e^{P}\equiv Q'.$$

Eu égard à l'hypothèse faite sur Q, on voit tout de suite que le coefficient

de e^P ne peut pas s'annuler identiquement; on est donc conduit à l'identité

$$e^P = \frac{Q'}{P'Q' - P'' - P'^2} \tag{4}$$

et le second membre doit être une fonction entière.

En remarquant que F′ et G sont du même ordre de grandeur et à l'aide d'un résultat de É. Borel sur l'ordre de grandeur d'une fonction entière et celui de sa dérivée ([1]), il est aisé de conclure que l'identité (4) est impossible. Ce qui entraîne l'impossibilité de (1).

Ce résultat fournit immédiatement le théorème suivant :

THÉORÈME I. — *Soit $f(z)$ une fonction entière non constante; des deux circonstances : f ne prend pas une valeur finie quelconque a et f' ne prend pas une valeur finie b différente de zéro, une seule peut se présenter.*

En effet, en posant $F = (f - a)/b$, on est ramené au cas où $a = 0$ et $b = 1$. Si f ne s'annule pas ainsi que $f' - 1$, deux déterminations quelconques de $\log f$ et de $\log(1 - f')$ représentent des fonctions entières non constantes $P(z)$ et $Q(z)$ qui satisfont à la relation (3).

Dans la théorie des fonctions holomorphes et des fonctions entières, au théorème de M. P. Montel correspond le théorème de M. Miranda quand on fait intervenir des dérivées; le théorème précédent correspond au théorème de Picard dont É. Borel a donné une démonstration élémentaire célèbre ([2]). On peut chercher à faire ici une démonstration du même genre en suivant le principe de ce dernier géomètre, mais il faut remarquer que la forme $G_1(z) - 2ni\pi = e^{\Gamma(z)}$ sous laquelle Borel a mis son identité et sur laquelle repose essentiellement sa démonstration n'est plus valable pour l'identité (3).

2. Si $F(z)$ et $G(z)$ sont deux fonctions définies comme précédemment et si $\alpha_i(z)$ $(i = 0, 1, \ldots, l)$ sont $l + 1$ fonctions entières d'ordre de grandeur inférieur par rapport à $F(z)$, *l'identité*

$$\sum_{i=1}^{l} \alpha_i(z) F^{(i)}(z) + G(z) \equiv 1 \tag{5}$$

est impossible.

En effet, on peut encore faire le changement (2). $F^{(i)}$ prend la forme $H_i e^P$, H_i étant un polynome en $P', P'', \ldots, P^{(i)}$; et la relation (5) s'écrit

$$\sum_{i=1}^{l} \alpha_i H_i e^P + e^Q \equiv 1.$$

On observe que l'ordre de grandeur de Q ne peut pas dépasser celui de P et l'on poursuit la démonstration comme dans le cas précédent.

L'impossibilité de l'identité (5) donne lieu au

THÉORÈME II. — *Soient $f(z)$ une fonction entière non constante et $\alpha_i(z)$ $(i = 0, 1, \ldots, l)$ des fonctions entières d'ordre de grandeur inférieur à celui de f; seule une des*

deux circonstances suivantes peut se présenter : 1° *f ne prend pas la valeur zéro;* 2° *en désignant par f_l la quantité $\sum \alpha_i f^{(i)}$ et en supposant qu'elle ne soit pas une constante, f_l ne prend pas la valeur un.*

Dans le cas où α_0 est une constante, on peut avoir un énoncé plus général en remplaçant les valeurs o et 1 respectivement par une valeur finie quelconque a et une valeur finie b différente de $\alpha_0 a$.

3. $F(z)$ et $G(z)$ sont définis comme précédemment; si $\Gamma(z)$ est une fonction entière qui ne s'annule pas identiquement et qui est d'ordre de grandeur inférieur à celui de F, *l'identité*

(6) $$F'(z) + G(z) \equiv \Gamma(z)$$

est impossible.

En procédant comme au n° 1, on trouve

$$(P'Q' - P'' - P'^2)\,e^P \equiv Q'\Gamma - \Gamma'.$$

Eu égard à l'hypothèse faite sur Γ, on voit que l'expression $P'Q' - P'' - P'^2$ ne s'annule pas identiquement; on arrive donc à l'identité

$$e^P = \frac{Q'\Gamma - \Gamma'}{P'Q' - P'' - P'^2}$$

et la démonstration s'achève comme pour l'identité (1).

Nous désignerons par $M(r, f)$ le module maximum d'une fonction entière f pour $|z| = r$; de l'impossibilité de l'identité (6), on déduit le

Théorème III. — *Soit $f(z)$ une fonction entière non constante; si $\varphi(z)$ et $\psi(z)$ sont deux fonctions entières telles que $M(r, \varphi) = o[M(rf)]$ et $M(r, \psi) = o[M(r, f)]$, et que φ' ne soit pas identique à ψ, alors, des deux circonstances : $f \neq \varphi$ quel que soit z et $f' \neq \psi$ quel que soit z, une seule peut se présenter.*

Plus généralement, on démontre *l'impossibilité de l'identité*

(7) $$\sum_{i=0}^{l} \alpha_i(z) F^{(i)}(z) + G(z) \equiv \Gamma(z)$$

et l'on en déduit le

Théorème IV. — *Soient $f(z)$ une fonction entière non constante et $\alpha_i(z)$ ($i = 0, 1, \ldots, l$) des fonctions entières telles que $M(r, \alpha_i) = o[M(r, f)]$. Si $\varphi(z)$ et $\psi(z)$ sont deux fonctions entières telles que*

$$M(r, \varphi) = o[M(r, f)] \quad \text{et} \quad M(r, \psi) = o[M(r, f)]$$

et que, en posant $\varphi_l = \Sigma \alpha_i \varphi^{(i)}$, ψ ne soit pas identique à φ_l, une seule des deux circonstances suivantes, peut se présenter : 1° *$f \neq \varphi$ quel que soit z;* 2° *(en utilisant la notation du théorème II) $f_l \neq \psi$ quel que soit z.*

Remarque. — Les deux premiers des théorèmes précédents peuvent se démontrer également au moyen des deux inégalités fondamentales de M. Milloux [3],

et l'on peut utiliser des résultats établis par nous-même ([4]) pour obtenir les deux derniers. D'ailleurs, dans un résultat antérieur ([5]) qui est moins général, nous avons déjà énoncé le théorème III. Mais ces résultats ont été obtenus toujours par la méthode de la moyenne logarithmique; il nous paraît que celle utilisée ici a un caractère plus élémentaire.

([1]) É. Borel, *Acta Math.*, 20, 1897, p. 357-396.

([2]) É. Borel, *Comptes rendus*, 122, 1896, p. 1045.

([3]) *Actual. Scient. et Ind.*, n° 888, Paris, 1940.

([4]) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 271; et *Proc. Kon. Ned. Akad. v. Wetensch. Amsterdam*, 59, série A, 1956.

([5]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1636.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les coefficients de certaines fonctions méromorphes dans le cercle-unité.* Note de Mlle **Christiane Chamfy**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $f(z)$, une fonction méromorphe pour $|z|\leq 1$, réelle pour z réel, ayant, dans $|z|<1$, p pôles distincts ou non, différents de zéro, et telle que $|f(z)|\leq 1$ sur $|z|=1$. Supposons $f(0)\neq 0$. Soit $f(z)\equiv u_0+u_1 z+\ldots+u_n z^n+\ldots$ au voisinage de $z=0$.

Nous cherchons à former des inégalités auxquelles satisfont les coefficients u_n, qui sont réels, dans le cas $p>1$, par une méthode analogue à celle qu'ont utilisée J. Dufresnoy et Ch. Pisot ([1]) dans le cas où $p=1$.

Nous utiliserons également un lemme préliminaire fondé sur le théorème de Rouché :

Lemme. — *Soient* $A(z)$ *et* $B(z)$ *deux polynomes vérifiant* $|B(z)|\leq|A(z)$ *sur* $|z|=1$, *et la fonction* $\varphi(z)\equiv B(z)f(z)-A(z)$, *présentant au voisinage de* $z=0$ *le développement* $\varphi(z)\equiv a_k z^k+\ldots$ *où* $k\geq 0$ *et* $a_k\neq 0$.

Si q est le nombre de zéros de $A(z)$ dans $|z|<1$, on a $p+q\geq k$ et $\varphi(z)$ a, dans $|z|<1$, au plus $p+q-k$ zéros autres que $z=0$.

Nous allons obtenir une fonction holomorphe dans $|z|<1$, bornée par 1 en module sur $|z|=1$ et telle que les coefficients de son développement en série de puissances au voisinage de $z=0$ sont des fonctions rationnelles des u_n. En appliquant le lemme de Schwarz à cette fonction, nous obtiendrons les inégalités cherchées.

I. $|u_0|>1$. — Soit $f(z)\equiv u_0+u_m z^m+\ldots$ avec $m\geq 1$, $u_m\neq 0$ et la fonction $f_1(z)\equiv z^m[u_0 f(z)-1]/[f(z)-u_0]$. On a alors

$$f(z)\equiv\frac{u_0 f_1(z)-z^m}{f_1(z)-u_0 z^m}$$

et l'on voit, en appliquant le lemme précédent à $f(z)-u_0$ et à $f_1(z)-u_0 z^m$ qu'il est nécessaire et suffisant pour que $f(z)$ ait p pôles dans $|z|<1$ que $f_1(z)$

en ait exactement $p-m$. $f_1(o)\neq o$ et f_1 est holomorphe au voisinage de $z=o$. $|f_1(z)|\leqq 1$ sur $|z|=1$. Les coefficients de son développement en série de puissances au voisinage de l'origine sont des fonctions rationnelles des u_n.

II. $|u_0|=1$. — Soit $f(z)\equiv\varepsilon+u_m z^m+u_{m+l}z^{m+l}+\ldots$ avec $\varepsilon=\pm 1$, $m\geqq 1$, $l\geqq 1$, $u_m\neq o$, $u_{m+l}\neq o$.

Formons la fonction

$$g_1(z)\equiv\frac{(z^{2m}+\varepsilon u_m z^m-1)\varepsilon f(z)-(z^{2m}-1)}{(z^{2m}-1)\varepsilon f(z)-(z^{2m}-\varepsilon u_m z^m-1)}.$$

On voit, en appliquant le lemme, qu'il est nécessaire et suffisant pour que $f(z)$ ait p pôles dans $|z|<1$, que $g_1(z)$ en ait exactement $p-l$ si $l<m$ et $p-m$ si $l\geqq m$.

En multipliant au besoin $g_1(z)$ par une puissance convenable de z on obtient une fonction holomorphe au voisinage de $z=o$, ne s'annulant pas pour $z=o$ et dont le nombre de pôles dans $|z|<1$ dépend de p de façon biunivoque.

Cette fonction, comme $g_1(z)$, est bornée par 1 en module sur $|z|=1$ et les coefficients de son développement en série de puissances au voisinage de $z=o$ sont des fonctions rationnelles des u_n.

III. $|u_0|<1$. — Soit toujours $f(z)\equiv u_0+u_m z^m+\ldots$ où $m\geqq 1$, $u_m\neq o$. Formons

$$h_1(z)\equiv\frac{f(z)-u_0}{u_0 f(z)-1}\cdot\frac{1}{z^m},$$

$|h_1(z)|\leqq 1$ sur $|z|=1$ et $h_1(z)$ a p pôles dans $|z|<1$. On a

$$h_1(z)\equiv u_{1,0}+u_{1,m_1}z^{m_1}+\ldots$$

au voisinage de $z=o$ avec $u_{1,0}\neq o$, $u_{1,m_1}\neq o$.

Si $|u_{1,0}|<1$, on forme

$$h_2(z)\equiv\frac{h_1(z)-u_{1.0}}{h_1(z)u_{1,0}-1}\cdot\frac{1}{z^{m_1}},$$

et, de même,

$$h_{r+1}(z)\equiv\frac{h_r(z)-u_{r,0}}{h_r(z)u_{r,0}-1}\cdot\frac{1}{z^{m_r}},$$

où $h_r(z)\equiv u_{r,0}+u_{r,m_r}z^{m_r}+\ldots$ $u_r\neq o$, $u_{m_r}\neq o$ au voisinage de $z=o$, et ceci tant que $|u_{r,0}|<1$.

Les conditions $|u_{r,0}|<1$ pour tout r sont nécessaires et suffisantes pour que $f(z)$ soit bornée dans $|z|<1$, d'après un résultat connu ([2]).

Donc, il existe un rang R tel que $|u_{R,0}|\geqq 1$.

En traitant la fonction $h_R(z)$, qui a exactement p pôles dans $|z|<1$, par la méthode envisagée dans les cas I ou II, on obtient une fonction ayant les mêmes propriétés que la fonction $f_1(z)$ ou $g_1(z)$.

Nous arriverons donc ainsi dans tous les cas à former une fonction $F(z)$ bornée dans $|z|\leqq 1$ et dont les coefficients sont des fonctions rationnelles

des u_n. Les inégalités obtenues en appliquant le lemme de Schwarz à $F(z)$ constituent une condition nécessaire et suffisante pour qu'elle soit bornée dans $|z| \leq 1$.

Or, quel que soit le mode de formation de $F(z)$, on voit de proche en proche qu'il est nécessaire et suffisant pour que f ait p pôles dans $|z| < 1$ que $F(z)$ soit bornée.

Donc, les inégalités formées constituent des conditions nécessaires et suffisantes pour que $f(z)$ ait p pôles dans $|z| < 1$.

(1) *Ann. Sc. Éc. Norm. Sup.*, 72, 1955, p. 69-92.
(2) Toeplitz, *Rend. Circ. Math. Palermo*, 32, 1911, p. 191-192; Schur, *J. f. r. u. ang. Math.*, 147, 1917, p. 205-232 et 148, 1918, p. 122-145.

MÉCANIQUE. — *A propos de la mesure directe de l'accélération de la pesanteur.* Note (*) de M. **Pierre Vernotte**, transmise par M. Henri Villat.

La mesure très précise de g reposait, jusqu'ici, sur la mesure de la période d'un pendule, mais la très grande complexité mécanique de cette méthode, les progrès des techniques radioélectrique et chronométrique aidant, ont conduit le Bureau International des Poids et Mesures à tenter la mesure directe de g par l'observation de la chute d'un grave dans le vide.

Dans le cas du pendule, l'air ambiant intervenait de deux façons : par le frottement visqueux, d'abord, mais la période n'en était pas sensiblement altérée, puis, par l'inertie du fluide entraîné, correction impossible par la théorie, mais tendant vers zéro avec la pression. Il était donc relativement aisé d'obtenir pour g un chiffre corrigé de l'influence du fluide baignant. Avec la chute des corps, l'effet d'inertie du fluide existe encore (et s'éliminera par variation de la pression), mais en outre, même dans un gaz raréfié, la viscosité nterviendra effectivement dans le temps de chute : car elle est à peu près indépendante de la pression p, et l'on n'en éliminerait pas l'effet en faisant varier cette pression et extrapolant à $p = 0$. Aux pressions extrêmement basses (difficiles d'ailleurs à maintenir), où l'effet de viscosité diminuerait, les phénomènes deviennent extrêmement complexes. Et les études théoriques de résistance dans les fluides visqueux n'ont été faites, en dehors des problèmes d'oscillation, que dans le cas du mouvement uniforme.

Si l'on veut déduire g de l'observation d'une chute, il faut de toute manière opérer à pression réduite (de l'ordre du millimètre de mercure, par exemple) pour que, d'une part, l'effet d'inertie soit faible et que, d'autre part, à condition qu'il n'y ait pas d'arête vive, le mouvement relatif s'opère dans le régime visqueux beaucoup plus simple.

M étant la masse du corps tombant, $\varepsilon(t)$ l'inertie supplémentaire due au

fluide entraîné, $f(t)$ la résistance visqueuse, la cote Z en fonction du temps t étant comptée positivement vers le bas, l'équation différentielle de la chute est

$$[M + \varepsilon(t)]\frac{d^2 Z}{dt^2} + f(t) = Mg. \tag{1}$$

Imaginons alors que, par analogie avec une idée émise autrefois par Bessel, nous recommencions l'expérience avec une masse m, nettement plus faible, mais de même forme extérieure *exactement*. Le poids demeurant très grand devant l'action du fluide, la vitesse de chute ne sera qu'à peine changée, donc les termes perturbateurs $\varepsilon(t)$ et $f(t)$ seront pratiquement les mêmes, et la nouvelle loi $z(t)$ résultera de la nouvelle équation différentielle

$$[m + \varepsilon(t)]\frac{d^2 z}{dt^2} + f(t) = mg. \tag{2}$$

Soustrayons membre à membre les équations (1) et (2) :

$$M\frac{d^2 Z}{dt^2} - m\frac{d^2 z}{dt^2} + \varepsilon(t)\left[\frac{d^2 Z}{dt^2} - \frac{d^2 z}{dt^2}\right] = (M - m)g. \tag{3}$$

Le terme correctif vaut très sensiblement $\varepsilon(f + \varepsilon g)(1/m - 1/M)$, et son importance relative par rapport au terme principal est $(\varepsilon/M)(f/mg + \varepsilon/m)$.

Supposons que la masse M du pendule soit une sphère de 250 g, de rayon 2 cm, la masse m étant de 100 g, et soit 200 cm la hauteur de chute. La chute dure environ 0,6 s, la vitesse atteinte étant d'environ 6 m/s. Dans ces conditions, f/mg est de l'ordre de 10^{-4}. A la pression ordinaire, ε/M serait de l'ordre de 10^{-3}, et, à la pression de 1 mm de mercure, cette valeur tombe à 10^{-6}; le terme correctif serait donc, en valeur relative, de l'ordre de 10^{-10}.

En réalité, l'importance relative de la résistance de l'air n'étant pas la même dans les deux expériences, la deuxième loi de chute présentera, avec la première, un écart relatif de l'ordre de $f \times f/mg$, et par suite les deux lois de résistance différeront, en valeur absolue, de quantités de l'ordre de $(f/mg)^2$, et l'équation (3) devrait contenir un terme supplémentaire de l'ordre de $(f/mg)^2$, en valeur relative, soit 10^{-8}. L'imperfection de la réalisation des deux sphères M et m, théoriquement de même configuration extérieure, entraînerait, de son côté, une erreur du même ordre.

Des mouvements accidentels de rotation ou d'oscillation (on pourrait éventuellement en provoquer par des décentrements, et de toute façon les repérer par une marque faite sur la sphère) correspondraient à des perturbations du même ordre dans l'énergie cinétique.

En résumé, par deux intégrations successives de l'équation (3) réduite à ses termes principaux, il est possible de calculer g (il est facile de tenir compte de l'incertitude de l'instant du départ pris dans chaque cas comme origine des temps), Z_0 et z_0 étant les hauteurs de chute respectives atteintes au bout du temps t_0, avec une approximation nettement meilleure que le millionième (si

toutefois les mesures de temps le permettent), par la formule

$$g = 2\frac{MZ_0 - mz_0}{(M-m)t_0^2}.$$

(*) Séance du 9 juillet 1956.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les solutions des équations du mouvement d'un fluide visqueux incompressible en écoulement non permanent.* Note de M. **Jean Bass**, présentée par M. Joseph Pérès.

Si un fluide *visqueux incompressible* est soumis à des forces dérivant d'un potentiel, on peut déduire des équations de Navier-Stokes les équations

$$(1)\qquad \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_k\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial p}{\partial x_i} = \mu\Delta u_i, \qquad \Delta p = -\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\frac{\partial u_k}{\partial x_i},$$

où μ est une constante, et où $p =$ pression/densité + potentiel. J'appellerai p la pression du fluide pour simplifier la terminologie.

Le fluide est enfermé dans un *domaine borné* et *convexe* $\mathcal{D}$, limité par une surface S fixe, qui n'est pas forcément une paroi. Le *mouvement n'est pas permanent.* Je me propose d'étudier l'existence des solutions u_i, p de (1) telles que (conditions C) $u_i(x, 0)$ soit donné dans $\mathcal{D}$, $u_i(\xi, t)$ et $p(\xi, t)$ soient données pour $\xi \in S$ et $t \geqq 0$ (1).

Au système (1) j'associe le système

$$(2)\qquad \frac{\partial u_i}{\partial t} + \lambda\left(u_k\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial p}{\partial x_i}\right) = \mu\Delta u_i, \qquad \Delta p = -\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\frac{\partial u_k}{\partial x_i},$$

suivant un procédé que j'ai déjà exploité pour l'équation

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial x} = \mu\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

de M. Bürgers (2). Je cherche à représenter les solutions de (2) par

$$(3)\qquad u_i = u_i^0 + \ldots + \lambda^n u_i^n + \ldots, \qquad p = p^0 + \ldots + \lambda^n p^n + \ldots,$$

les conditions (C) étant appliquées à u_i^0, p^0, de sorte que u_i^n, $p^n (n \geqq 1)$ s'annulent dans D pour $t = 0$ et sur S pour $t \geqq 0$.

(2) peut formellement se remplacer par le système d'équations linéaires

$$(4)\qquad \frac{\partial u_i^0}{\partial t} = \mu\,\Delta u_i^0, \qquad \Delta p^0 = -\frac{\partial u_i^0}{\partial x_k}\frac{\partial u_k^0}{\partial x_i},$$

$$(5)\qquad \frac{\partial u_i^n}{\partial t} + \sum_{q=0}^{n-1} u_k^{n-q-1}\frac{\partial u_i^q}{\partial x_k} + \frac{\partial p^{n-1}}{\partial x_i} = 0, \qquad \Delta p^{n-1} = -\sum_{q=0}^{n-1}\frac{\partial u_i^q}{\partial x_k}\frac{\partial u_k^{n-q-1}}{\partial x_i}.$$

u_i^0 est la solution de l'équation de la chaleur, donnée dans $\mathcal{D}$ pour $t = 0$, et

sur S pour $t \geqq 0$. Pour construire u_i^0, on pose

$$(6)\qquad v_i = \int_{\mathcal{D}} u_i(x, 0)\,\mathrm{K}(x-y, t)\,dy, \qquad u_i' = 2\mu \int_0^t d\theta \int_{\mathrm{S}} \rho(\xi, \theta) \frac{d}{dn} \mathrm{K}(x-\xi, t-\theta)\,d\mathrm{S},$$

avec

$$\mathrm{K}(x, t) = (4\pi\mu t)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{|x|^2}{4\mu t}\right).$$

On aura $u_i^0 = v_i + u_i'$, si ρ est solution de l'équation intégrale

$$(7)\qquad \rho(\xi, \theta) = 2\mu \int_0^\theta d\theta' \int_{\mathrm{S}} \rho(\xi', \theta') \frac{d}{dn'} \mathrm{K}(\xi-\xi', \theta-\theta')\,d\mathrm{S}' - u'(\xi, \theta),$$

$\xi \in \mathrm{S}$, $u'(\xi, \theta)$ connu. Cette équation a une solution bien déterminée si t appartient à un intervalle $0 \leqq t \leqq t_0$ fixé, mais arbitraire.

On a ensuite p^0 en résolvant une équation de Poisson, puis u_i^1, p^1, ... On montre alors que les séries (3) sont convergentes pour $\lambda = 1$, uniformément dans l'intervalle $0 \leqq t \leqq t_0$, et dans tout domaine $\mathcal{D}'$ strictement intérieur à $\mathcal{D}$, et cela dans les conditions indiquées par les théorèmes ci-dessous :

THÉORÈMES. — 1° *Si les quantités données par* (C) *ont une borne commune* M, *les quantités* $|u_i^0|$, $|p^0|$, $|\partial p^0/\partial x_i|$ *sont majorées par* KM, *où* K *ne dépend que du domaine* $\mathcal{D}$.

2° *Ces résultats s'appliquent à* $\partial u_i^0/\partial x_k$, *si* $u_i(x, 0)$ *vérifie dans* $\mathcal{D}$ *une condition de Lipschitz. Ils s'appliquent à* $\partial^2 u_i^0/\partial x_k^2$ *et à* $\partial u_i^0/\partial t$ *si les données* $u_i(x, 0)$ *admettent des dérivées secondes bornées.*

3° Soient U_0, P_0 des bornes pour $|u_i^0|$, $|p^0|$. Ces bornes résultent des bornes M imposées aux données (C). Dans les conditions qui viennent d'être indiquées, la série $\Sigma\lambda^n u_i^n$ est majorée par le développement suivant les puissances de λ de la fonction

$$\frac{\mathrm{U}_0^2 - \mathrm{U}_0\sqrt{\mathrm{U}_0^2 - 4\lambda \mathrm{K}\mathrm{U}_0(3\mathrm{U}_0^2 + \mathrm{P}_0)}}{2\lambda \mathrm{K}(3\mathrm{U}_0^2 + \mathrm{P}_0)}.$$

Le rayon de convergence de ce développement est > 1 si

$$\mathrm{U}_0 > 4\mathrm{K}(3\mathrm{U}_0^2 + \mathrm{P}_0),$$

c'est-à-dire si la vitesse initiale dans $\mathcal{D}$, la vitesse sur S pour $t \geqq 0$ et la pression sur S pour $t \geqq 0$ restent *suffisamment petites.* S'il en est ainsi, la somme de la série (3) est fonction continue de λ. Moyennant les conditions plus restrictives énoncées, c'est la solution de (1) répondant aux données (C). Cette solution se déduit donc par un processus continu de la solution de l'équation de la chaleur correspondant aux mêmes données. La nature du mouvement est peu influencée par le caractère non linéaire des équations.

(1) Ces conditions, acceptables pour le système (1), ne sont pas indépendantes dans le cas des équations de Navier-Stokes, dont je ne discute pas ici l'équivalence avec (1).

(2) *J. Math.*, t. 33, 1954, p. 295.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur un nouveau procédé de déclenchement de la transition de la couche-limite.* Note (*) de MM. **Roger Michel** et **Maurice Sirieix**, présentée par M. Maurice Roy.

Les effets de la viscosité prennent une importance accrue aux vitesses transsoniques où la présence d'ondes de choc intenses qui s'appuient sur la couche-limite modifient profondément l'évolution de celle-ci.

Cette interaction dépend essentiellement de la nature de la couche-limite. Une couche-limite laminaire, plus sensible aux gradients de pression positifs, a plus tendance à décoller et donne lieu à une interaction étendue, dont l'aspect caractéristique en visualisation strioscopique est la configuration bien connue d'onde de choc en « lambda ». Une couche-limite turbulente résiste à des gradients de pression plus élevés, et l'étendue d'interaction est plus faible.

A ces deux cas d'interaction correspond une évolution notablement différente des coefficients aérodynamiques, spécialement dans le domaine transsonique inférieur.

Une étude expérimentale à faible échelle ne peut donc être exploitée en vue d'une transposition au cas du vol à nombre de Reynolds élevé que si la couche-limite de la maquette est turbulente; les phénomènes d'interaction sont alors peu sensibles au nombre de Reynolds.

Aux faibles nombres de Reynolds atteints dans les souffleries de recherche, et par suite de l'effet stabilisateur des gradients de pression négatifs établis sur l'amont, la couche-limite qui se développe sur la maquette est toujours laminaire jusqu'à l'onde de choc. Une couche turbulente ne peut être obtenue que par un déclenchement artificiel de la transition.

Différents procédés ont été utilisés jusqu'à présent : la « contamination » s'effectue suivant les cas, à partir du courant général dont la turbulence est activée, au moins dans la zone qui baigne directement la maquette, plus souvent sur la paroi de celle-ci qui présente alors des excroissances isolées ou réparties.

On peut reprocher aux méthodes proposées de ne pas agir seulement sur la couche-limite, mais d'apporter en même temps des modifications plus ou moins importantes à l'écoulement extérieur.

La figure 1 montre l'effet sur la répartition des pressions à la paroi, d'un fil collé transversalement sur la maquette d'un profil d'aile, selon un procédé assez couramment utilisé en raison de sa simplicité. Il assure effectivement le déclenchement de la transition, comme l'indique la recompression brutale à la traversée de l'onde de choc. Toutefois, un ralentissement de l'écoulement en amont du fil perturbateur, une accé-

lération importante en aval, conduisent à une modification sensible des pressions sur la première moitié de la corde. Un fil de diamètre plus faible diminue la perturbation, mais n'assure pas la transition.

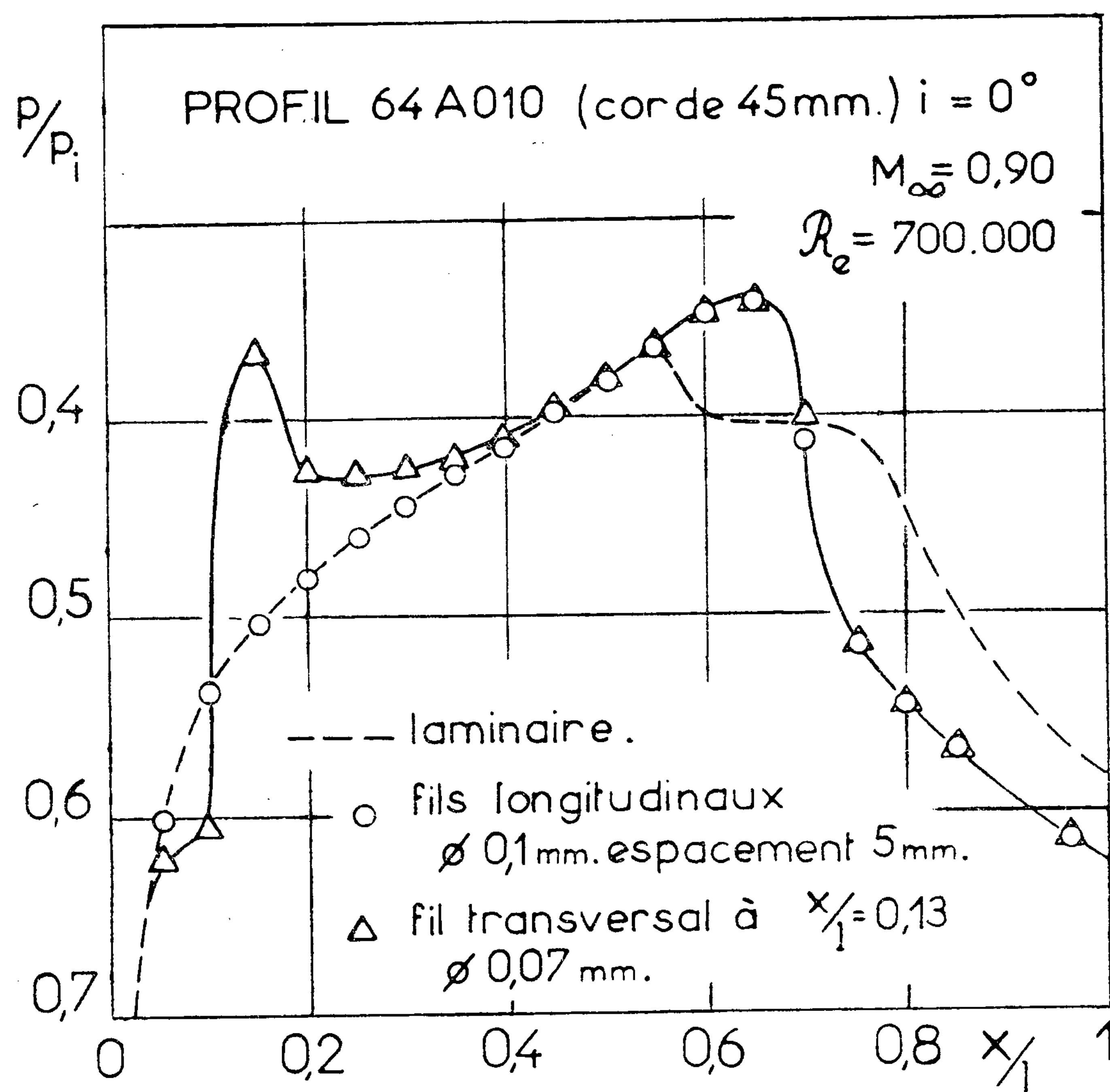


Fig. 1.

Pour éviter de tels accidents, on a cherché à utiliser la diffusion transversale d'une turbulence produite à la paroi de la maquette par des saillies, ou par des bandes rugueuses, longitudinales. Une application simple, valable pour l'étude des profils et des ailes, consiste à ceinturer la maquette par des fils régulièrement espacés et situés dans des plans longitudinaux, parallèles à la vitesse à l'infini.

Ces « bracelets » longitudinaux n'introduisent effectivement aucune modification de l'écoulement extérieur : comme le montre la figure 1, les pressions mesurées jusqu'à la zone d'interaction sont pratiquement les mêmes que celles relevées lors d'une expérimentation en couche-limite laminaire. La forme de la recompression due à l'onde de choc, sensiblement identique à celle obtenue avec le fil transversal permet d'assurer que la transition a été déclenchée.

Les clichés strioscopiques des figures 2 et 3 illustrent les deux types d'interaction classiques et confirment la transformation de la nature de la couche-limite par le procédé des bracelets longitudinaux.

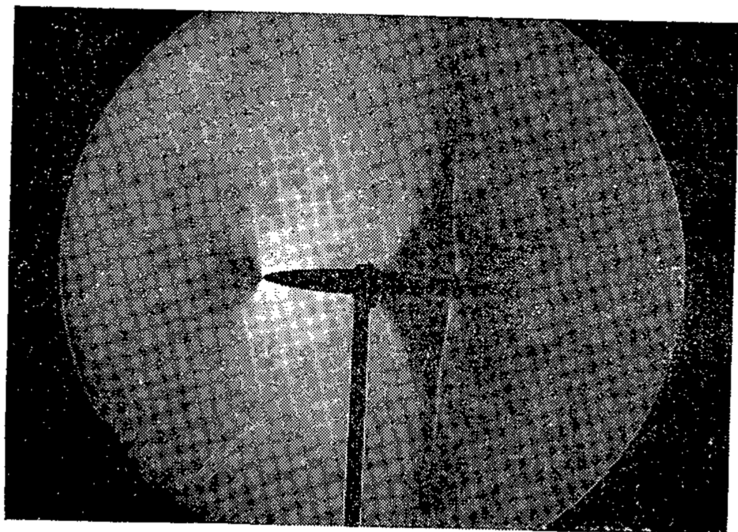


Fig 2.

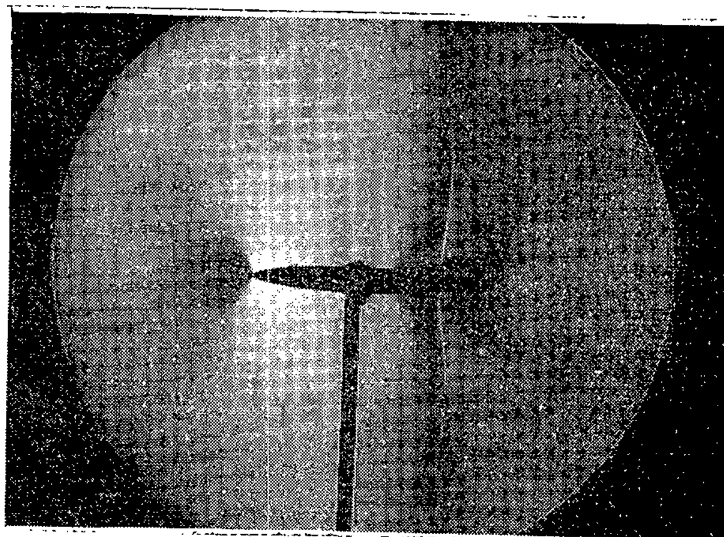


Fig. 3.

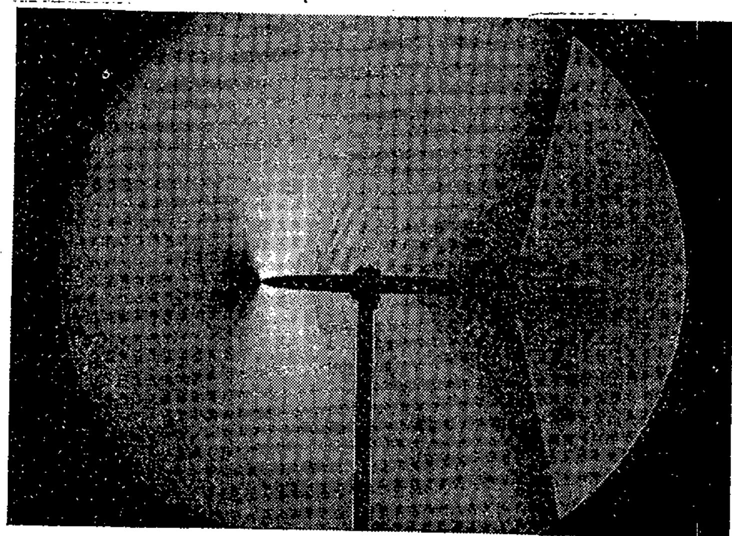


Fig. 4.

Fig. 2. — Profil NACA 64A010 à l'incidence nulle.
$M_\infty = 0,90$. Couche-limite laminaire

Fig. 3. — Profil NACA 64A010 à l'incidence nulle.
$M_\infty = 0,90$. Transition déclenchée par fils longitudinaux.

Fig. 4. — Profil NACA 64A006 à l'incidence nulle.
$M_\infty = 1$. Transition déclenchée par fils longitudinaux.

La visualisation strioscopique à grande sensibilité révèle, en outre, une intéressante propriété du procédé : des perturbations de faible intensité produites dans la couche-limite engendrent tout le long du profil des ondes de Mach qui peuvent fournir des renseignements quantitatifs sur la partie supersonique du champ. Une illustration de cette propriété est donnée par la figure 4 relative à un profil en écoulement sonique.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Introduction des paramètres relativistes de Cayley-Klein dans la représentation hydrodynamique de l'équation de Dirac.* Note de MM. **Georges Jakobi** et **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'interprétation causale de la théorie des quanta considère l'onde de Dirac comme un fluide à spin, doté de tensions internes. On l'étudie en introduisant les variables angulaires décrivant le mouvement de rotation propre des éléments du fluide.

1. Le développement de la représentation hydrodynamique de l'équation de Dirac conduit à interpréter l'onde de Dirac comme un fluide à spin (fluide de Møller-Weyssenhoff) doté de tensions internes (1).

Il a été démontré (2), de plus, qu'un fluide de Møller-Weyssenhoff n'est autre qu'un fluide relativiste ordinaire, dont les « molécules » sont dotées d'un mouvement de rotation propre *classique*. La densité de spin est alors la représentation macroscopique de rotations classiques s'effectuant dans des domaines dont les dimensions sont considérées comme négligeables à l'échelle où l'on se place. La densité de spin se justifie donc lorsque l'on considère que le fluide est continu et les « molécules » infiniment petites.

L'interprétation hydrodynamique de la théorie de Dirac a déjà conduit à décrire le fluide de Dirac sous forme tensorielle (3).

Notre interprétation des fluides à spin nécessite l'usage des variables angulaires qui décrivent le comportement de chaque « molécule » du fluide.

Dans le système propre d'un élément du fluide, par rapport auquel cet élément n'éprouve ni rotation ni translation, nous écrirons le spineur de Dirac sous la forme

$$q=\sqrt{\mathrm{D}}\,e^{i\sigma_4\frac{\mathrm{A}}{2}}\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},$$

D est la densité invariante du fluide et A est tel que $\operatorname{tg}\mathrm{A}=\Omega_2/\Omega_1=q^\star\alpha_5 q/q^\star\alpha_4 q$, où Ω_1 et Ω_2 sont les invariants liés au champ de spineur (4). On montre alors (5) que dans un système de coordonnées arbitraires, on aura

$$(\mathrm{I})\qquad q=\sqrt{\mathrm{D}}\,e^{i\sigma_4\frac{\mathrm{A}}{2}}\mathrm{LR}\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},$$

avec

$$\mathrm{R}=e^{i\sigma_3\frac{\psi}{2}}e^{i\sigma_1\frac{\theta}{2}}e^{i\sigma_3\frac{\varphi}{2}},$$

rotation spatiale décrite à l'aide des angles d'Euler; où φ : angle de rotation

propre; θ : angle de nutation; ψ : angle de précession;

$$L = e^{\alpha_1 \frac{\gamma_1}{2}} e^{\alpha_2 \frac{\gamma_2}{2}} e^{\alpha_3 \frac{\gamma_3}{2}},$$

transformation générale de Lorentz, où γ_i, rotation du $i^{\text{ième}}$ axe d'espace vers le temps. La vitesse le long de cet axe est définie par $\text{th}\,\gamma_i = v_i/c$.

On voit que φ, θ, ψ et γ, sont les angles d'Euler relativistes.

2. Nous obtenons alors les grandeurs tensorielles de Dirac en fonction des angles d'Euler :

l'invariant :

$$\Omega_1 = q^* \alpha_4 q = D \cos A;$$

les pseudoinvariant :

$$\Omega_2 = q^* \alpha_5 q = D \sin A;$$

le courant :

$$j_\mu = q^* \alpha_\mu q;$$

soit

$$\begin{aligned} j_1 &= D\,\text{sh}\,\gamma_1\,\text{ch}\,\gamma_2\,\text{ch}\,\gamma_3, \\ j_2 &= -D\,\text{sh}\,\gamma_2\,\text{ch}\,\gamma_3, \\ j_3 &= D\,\text{ch}\,\gamma_2\,\text{sh}\,\gamma_3, \\ j_4 &= D\,\text{ch}\,\gamma_1\,\text{ch}\,\gamma_2\,\text{ch}\,\gamma_3; \end{aligned}$$

le spin :

$$s_\mu = q^* \sigma_\mu q.$$

Soit

$$\begin{aligned} s_1 &= D[\cos\theta\,\text{sh}\,\gamma_1\,\text{ch}\,\gamma_2\,\text{sh}\,\gamma_3 - \sin\theta(\text{ch}\,\gamma_1 \sin\psi + \text{sh}\,\gamma_1\,\text{sh}\,\gamma_2 \cos\psi)], \\ s_2 &= D[-\cos\theta\,\text{ch}\,\gamma_1\,\text{sh}\,\gamma_2\,\text{sh}\,\gamma_3 + \sin\theta\,\text{ch}\,\gamma_1\,\text{ch}\,\gamma_2 \cos\psi], \\ s_3 &= D[-\cos\theta\,\text{ch}\,\gamma_1\,\text{ch}\,\gamma_2\,\text{ch}\,\gamma_3], \\ s_4 &- D[\cos\theta\,\text{ch}\,\gamma_1\,\text{ch}\,\gamma_2\,\text{sh}\,\gamma_3 - \sin\theta(\text{sh}\,\gamma_1 \sin\psi + \text{ch}\,\gamma_1\,\text{sh}\,\gamma_2 \cos\psi)]. \end{aligned}$$

Le moment électromagnétique $m_{\mu\nu}$ sera donné par la relation de Pauli Kofinck :

$$m_{\mu\nu} = \frac{\Omega_1}{D^2}\left(\overline{s_\mu j_\nu - s_\nu j_\mu}\right) - \frac{\Omega_2}{D^2}(s_\mu j_\nu - s_\nu j_\mu).$$

Les formules précédentes prennent une signification plus simple si l'on remarque que

$$\text{ch}\,\gamma_i = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_i}{c}\right)^2}}, \qquad \text{et que} \qquad \text{sh}\,\gamma_i = \frac{\frac{v_i}{c}}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_i}{c}\right)^2}},$$

$\text{ch}\,\gamma_i$ et $\text{sh}\,\gamma_i$ sont donc les composantes des vecteurs vitesse-unitaire, dirigés suivant les trois axes d'espace.

3. Le lagrangien de Dirac étant

$$\mathcal{L} = \frac{\hbar c}{2i} q^* \alpha^\mu [\partial_\mu] q - m_0 q^* \alpha_4 q,$$

on montre aisément que les équations de Dirac s'écriront à l'aide de l'hamiltonien

(II) $$\mathcal{H} = \frac{\hbar c}{2i} q^{\star} \alpha^{k} [\partial_{k}] q - m_0 q^{\star} \alpha_4 q \qquad (k = 1, 2, 3)$$

et des *crochets de Poisson classiques :*

(II') $$\left[q_{\alpha}(\vec{r}, t), q_{\beta}^{\star}(\vec{r'}, t) \right] = \frac{i}{\hbar} \delta_{\alpha\beta} \delta(\vec{r} - \vec{r'}),$$

où q_{α} et $q_{\beta}^{\star}$ sont les composantes du spineur q et de son conjugué $q^{\star}$, $\delta_{\alpha\beta}$ est le symbole de Kronecker et $\delta(\vec{r} - \vec{r'})$ est la mesure de Dirac.

Le lagrangien étant nul au cours du mouvement, on sait que l'hamiltonien prend la valeur

$$\mathcal{H} = -T_{44} = -\frac{\hbar c}{2i} q^{\star}[\partial_4] q = -\frac{\hbar}{2i}\left(q^{\star} \frac{\partial q}{\partial t} - \frac{\partial q^{\star}}{\partial t} q \right).$$

Introduisons alors l'expression (I) du spineur. Le calcul, rendu très simple par les lois de commutation des matrices de Dirac donne alors

$$\boxed{\begin{aligned} \mathcal{H} = j_4 \frac{\partial}{\partial t}\left(-\frac{\varphi}{2}\right) + s_3 \operatorname{ch}\gamma_1 \operatorname{ch}\gamma_2 \frac{\partial}{\partial t}\left(-\frac{\psi}{2}\right) + s_4 \frac{\partial}{\partial t}\left(-\frac{A}{2}\right) \\ + (s_2 \operatorname{sh}\gamma_1 \operatorname{ch}\gamma_2 - s_1 \operatorname{sh}\gamma_2) \frac{\partial}{\partial t}\left(-\frac{\gamma_3}{2}\right). \end{aligned}}$$

Nous pourrons donc décrire le fluide de Dirac à l'aide des variables indépendantes : φ, ψ, A, γ_3. Les équations du mouvement seront alors données par l'hamiltonien (II) et les crochets de Poisson *classiques.*

(II'') $$\left\{ \begin{aligned} &\left[\frac{\varphi}{2}, j_4\right] = \frac{1}{\hbar} \delta(\vec{r} - \vec{r'}), \\ &\left[\frac{\psi}{2}, \operatorname{ch}\gamma_1 \operatorname{ch}\gamma_2 s_3\right] = \frac{1}{\hbar} \delta(\vec{r} - \vec{r'}), \\ &\left[\frac{\gamma_3}{2}, s_2 \operatorname{ch}\gamma_2 \operatorname{sh}\gamma_1 - s_1 \operatorname{sh}\gamma_2\right] = \frac{1}{\hbar} \delta(\vec{r} - \vec{r'}), \\ &\left[\frac{A}{2}, s_4\right] = \frac{1}{\hbar} \delta(\vec{r} - \vec{r'}). \end{aligned} \right.$$

4. A l'approximation non relativiste les paramètres γ_i et A tendent respectivement vers 0 et π, ce qui entraîne l'annulation de leurs moments conjugués.

De plus j_4 tend vers ρ, densité du fluide de Pauli, $\operatorname{ch}\gamma_1 \operatorname{ch}\gamma_2 s_3$ tend vers σ_3, composante du spin de Pauli et l'hamiltonien tend vers l'hamiltonien de Pauli.

Il restera donc ce dernier hamiltonien, avec les crochets de Poisson

$$\left[\frac{\varphi}{2}, \rho\right] = \frac{1}{\hbar} \delta(\vec{r} - \vec{r}),$$

$$\left[\frac{\psi}{2}, \sigma_3\right] = \frac{1}{\hbar} \delta(\vec{r} - \vec{r}).$$

Résultat bien connu [6].

(1) L. DE BROGLIE, *La Théorie des Particules de spin* 1/2, Paris, 1952; BOHM et VIGIER, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 208; TAKABAYASI, *Nuovo Cimento*, 3, 1956, p. 233; HALBWACHS, LOCHAK et VIGIER, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 692 et 744; BOHM, LOCHAK et VIGIER, article à paraître dans la *Phys. Rev.*

(2) BOHM, LOCHAK et VIGIER, *loc. cit.*; BOHM, LOCHAK et VIGIER, *Séminaire Louis de Broglie*, exposé nº 15, 1956.

(3) TAKABAYASI, *loc. cit.*

(4) Nos matrices σ et α de Dirac sont celles utilisées par M. Louis de Broglie (*loc. cit.*).

(5) BOHM, LOCHAK et VIGIER, *loc. cit.* (1).

(6) BOHM, TIOMNO et SCHILLER, *Nuovo Cimento*, 10e série, sup. 1, 1955, p. 48.

THERMOCINÉTIQUE. — *Sur la conductibilité thermique des gaz et des vapeurs.* Note (*) de MM. **Constantin Sălceanu** et **Stelian Bojin**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans cette Note nous présentons une méthode pour la mesure relative du coefficient de conductibilité thermique des gaz et des vapeurs, en nous servant d'un dispositif expérimental propre. Le principe de la méthode reste celui du *fil chaud*, qui a fait l'objet de plusieurs déterminations absolues et relatives (1).

Dispositif expérimental. — Le montage électrique employé pour chauffer le fil est conçu de manière à permettre la mesure simultanée de la résistance électrique du fil chaud, en même temps que l'intensité du courant électrique d'échauffement.

Sur la figure, R représente la résistance du fil chaud, monté dans un pont de Wheatstone, constitué par quatre résistances : R_0, R, R_1 et R_2.

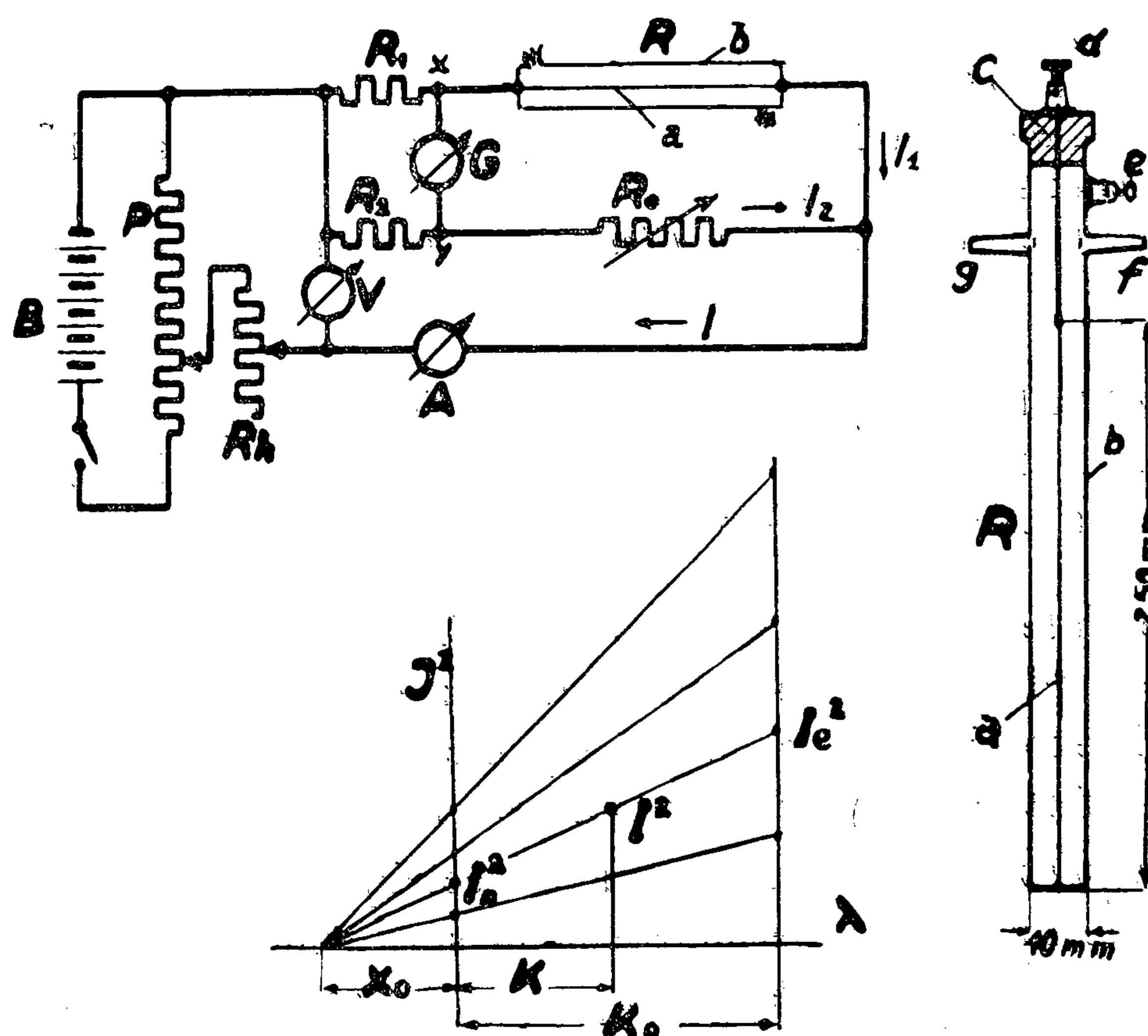
Le pont est alimenté par la batterie B, en série avec un potentiomètre P et le rhéostat Rh. La tension et le courant d'alimentation sont donnés par le voltmètre V et l'ampèremètre A. Les valeurs des résistances constituant le pont sont choisies de la manière suivante : $R_1 \simeq R$ et $R_2 = 1000\,R_1$. A l'aide de ces valeurs, le pont de Wheatstone est équilibré à l'aide de la boîte de résistance R_0, la valeur marquée sur cette boîte représentant $R_0 = 1000\,R$. L'erreur des mesures de la résistance R est de l'ordre 0,03 % pour des courants d'alimentation du pont dépassant 10 mA.

Le tube métallique de mesure (*b*) est introduit dans un thermostat et maintenu à la température constante de 30° C. Il communique par *g* avec le manomètre à mercure et par *f* avec la pompe à vide. En le remplissant par de l'hydrogène, on note le courant I_e et l'on détermine la résistance R_0 correspondante à l'équilibre du pont. On procède de la même manière avec le tube vidé (10^{-4} mm Hg), puis rempli par un autre gaz, en tenant compte de la condition $R_0 = \text{const.}$

La conductibilité λ est donnée par la relation

$$\lambda = \lambda_e \frac{I^2 - I_0^2}{I_e^2 - I_0^2},$$

où λ_e est la conductibilité de l'hydrogène, λ celui du gaz étudié, I, I_e, I_0 les intensités respectives dans le cas du gaz, de l'hydrogène et du vide dans le tube. La perte de chaleur par convection est négligeable.



Pour déterminer I, I_0 et I_e on part de la valeur zéro de l'intensité du courant électrique. En augmentant le courant, la déviation du galvanomètre augmentera, atteindra un maximum et reviendra au zéro. Le courant pour lequel la déviation du galvanomètre passera cette fois par zéro représente l'intensité cherchée.

Puisque les mesures se font avec une résistance R, constante, c'est-à-dire pour un même échauffement du fil métallique, elle peut être considérée comme une méthode de zéro.

Résultats de mesures. — On a travaillé avec des fils métalliques de Cu, Ag, Ni, Fe, ayant des diamètres compris entre 0,05 et 0,2 mm.

Sur le diagramme $I^2 \to \lambda$, nous avons vérifié la linéarité de cette variation, confirmée par cinq points. Nous présentons le cas d'un fil de Ni de diamètre 0,2 mm, pour lequel $R = 4{,}218\,\Omega$.

Gaz.	I(Am).	$\lambda.10^7$ ($t = 30°$C).
H_2	900	4 360
CO_2	310	381
air	360	612
Mélange $O_2 + H_2$	683	2500
Vide	160	0

Le mélange $O_2 + H_2$ a été calculé selon la formule de Wassiljewa ([2]) pour les pressions $p_1 = p_2 = 38$ cm Hg et en prenant $A = B = 1$.

En travaillant pour des températures différentes (R différents) nous avons constaté la congruence de toutes les droites dans un point situé sur l'axe des conductibilités, du coté opposé par rapport à l'origine, de celles des conductibilités des gaz étalons. La signification physique de cet écart négatif, noté sur le diagramme par X_0 est la suivante : il représente la perte de chaleur par la masse du fil et ses connexions, perte qui est opposée à celle due à la conductibilité des gaz et à la radiation.

Par des expériences nombreuses nous avons constaté que le segment X_0 dépend non seulement de la conductibilité thermique et de la section du fil employé, mais aussi de l'état élastique du fil, conditionné par son traitement antérieur. Pourtant, cela n'a pas d'importance pour les mesures, à condition de retomber sur les valeurs initiales des intensités étalons.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

([1]) KOHLRAUSCH, *Praktische Physik*, 1, 1942, p. 281.

([2]) *Handbuch der Physik*, 11, 1926, p. 127.

THERMODIFFUSION. — *Potentiel thermoélectrique stationnaire dans les solutions ioniques en équilibre Soret.* Note (*) de M. **Jacques Chanu**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans l'état d'équilibre Soret, les potentiels de thermodiffusion d'une solution d'un électrolyte binaire donnent lieu à une relation simple que l'on a confrontée avec des résultats expérimentaux personnels.

L'application d'une thermodynamique de l'irréversibilité, basée sur les relations réciproques d'Onsager ([1]), à l'étude des phénomènes de thermodiffusion dans les solutions ioniques, conduit à des relations phénoménologiques où l'existence d'un gradient de potentiel électrique apparaît en liaison avec les gradients de concentration et de température.

Si l'on s'en tient à une description simple du système, c'est-à-dire si l'on envisage les seuls ions positifs, négatifs et les molécules de solvant neutre, un calcul devenu classique conduit à l'expression

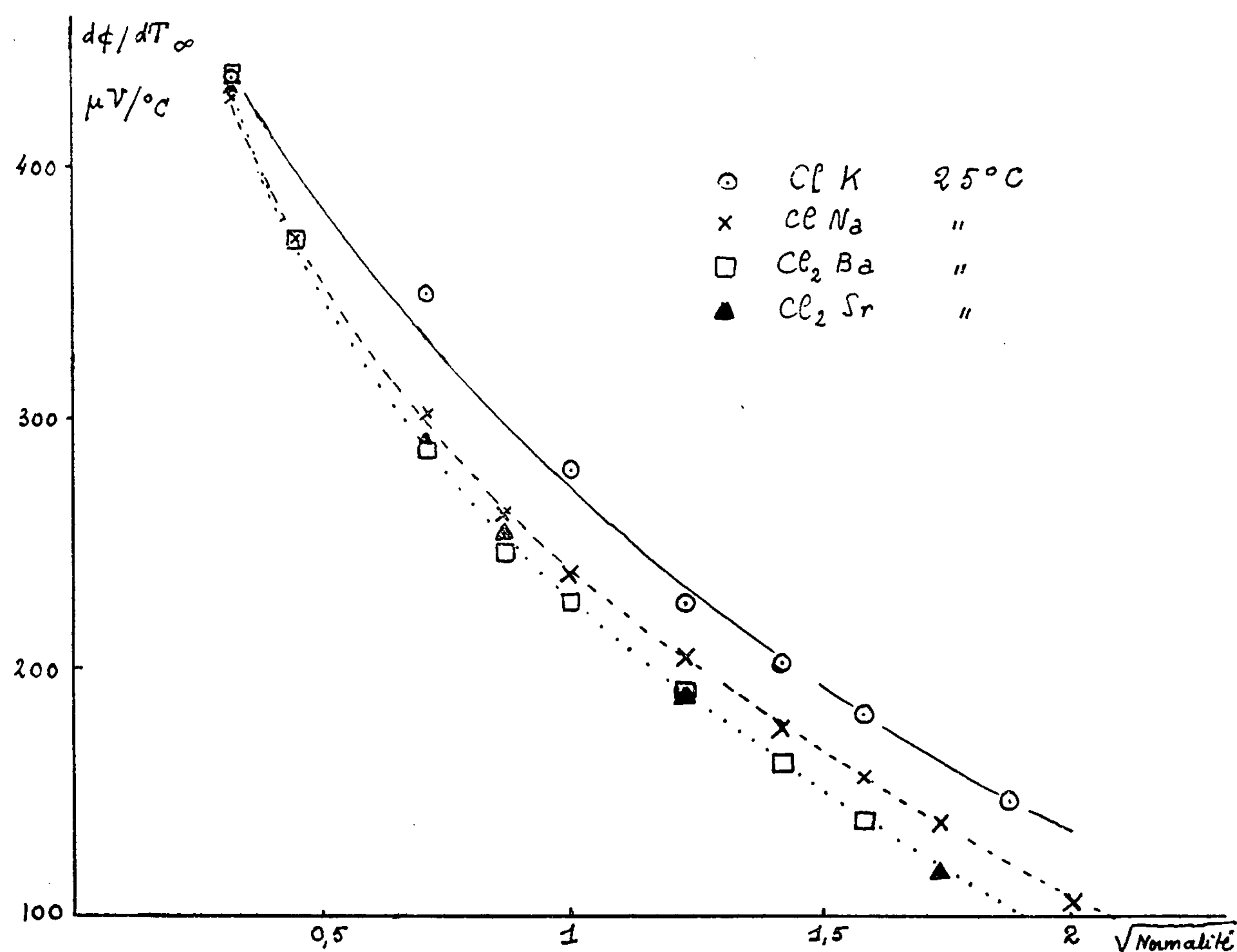
$$(1) \qquad \mathcal{F}\,\mathrm{grad}\,\Phi = -\sum_i \frac{t_i}{z_i}(\mathrm{grad}\,\mu_i)_{P,T} - \sum_i \frac{t_i}{z_i} S_i\,\mathrm{grad}\,T,$$

où $\mu_i = \mu_i^0 + RT\,\mathrm{Log}(\gamma_i m_i)$ désigne le potentiel chimique de l'ion (i), de molalité (m_i), de valence (z_i) et de nombre de transport (t_i). (S_i) est la chaleur de transfert de l'ion (i) au sens d'Eastman, reliée à la chaleur « absolue » de

transfert (S_i^0) mesurable au barycentre d'un élément de volume par

$$S_i^0 = S_i + s_i = S_i - \frac{\partial \mu_i}{\partial T}. \tag{2}$$

Dans l'étude de l' « effet Soret pur » on peut songer à évaluer le potentiel (grad Φ). Au moment où le gradient de température est réalisé, sa valeur s'établira en fonction de la seule seconde moitié de l'équation (1). C'est le potentiel initial (Φ_0). Par la suite le gradient de concentration formé sous l'influence du gradient de température au cours du processus de thermodiffusion, modifiera cette valeur en accord avec l'équation (1) jusqu'à ce que l'état stationnaire de potentiel (Φ_∞) soit atteint.



Supposons que l'on s'adresse à des solutions ne contenant qu'un seul électrolyte (cation indice 1, anion indice 2). La mesure de (Φ) effectuée au moyen d'électrodes réversibles à l'anion par exemple fournit pour le potentiel initial la valeur

$$\left(\frac{d\Phi}{dT}\right)_0 = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left\{\sigma + \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{t_1}{z_1}S_1 + \frac{t_2}{z_2}S_2\right\}, \tag{3}$$

où (σ) est un paramètre caractéristique des électrodes utilisées.

Dans le calcul du potentiel stationnaire ($d\Phi/dT_\infty$) on obtiendra une relation analogue que l'on peut transformer en utilisant (2) et la définition du potentiel chimique du sel en expérience [$\mu(m) = \nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2$] [3] pour obtenir la

relation particulièrement simple :

$$(4) \qquad \left(\frac{d\Phi}{dT}\right)_{\infty} = -\frac{1}{\mathcal{F}}\left\{\sigma + \frac{S_2^0}{z_2}\right\}$$

où le potentiel stationnaire dépend uniquement, à une constante près, de l'entropie de transfert de l'anion.

Il nous a paru intéressant de confronter cette relation théorique avec l'expérience. Nous avons mesuré le potentiel $(d\Phi/dT_{\infty})$ pour un certain nombre de chlorures alcalins et alcalino-terreux à l'aide d'électrodes à Ag/ClAg dans une cellule déjà utilisée pour la mesure optique de l'effet Soret ([4]). La figure donne une idée de la variation de la quantité $(S^0_{Cl^-})$ avec la concentration pour les quatre sels suivants ClK, ClNa, Cl_2Ba et Cl_2Sr.

Ainsi la chaleur de transfert $(S^0_{Cl^-})$ qui désigne globalement certaines propriétés thermoélectriques de l'ion Cl^- dans son contexte aqueux, semble être fonction à une température donnée de la concentration et de la nature de l'électrolyte considéré.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

([1]) *Voir* par exemple I. PRIGOGINE, *Thèse*, Desoer, Liège, 1947.

([2]) J. CHANU et J. LENOBLE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 949.

([3]) Lepoutre a utilisé le premier cette forme de calcul pour évaluer $(d\Phi/dT)_0$: G. LEPOUTRE et C. MOREAU, *J. Chim Phys.*, 52, 1955, p. 498.

([4]) J. CHANU et J. LENOBLE, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 309.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la résistivité des films métalliques très minces.* Note (*) de Mme **GENEVIÈVE DARMOIS**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une publication récente ([1]), j'ai proposé une théorie qui donne le coefficient de température de la résistance électrique d'une couche très mince de métal déposée sur support isolant. Cette théorie admet que le métal se dépose en grains séparés entre lesquels existerait un gaz électronique *à deux dimensions*. Le nombre d'électrons par centimètre carré est donné par

$$(1) \qquad n_s = 2\,\frac{2\pi mkT}{h^2}\exp\frac{-\chi}{kT}$$

où χ est le travail de sortie d'un électron du métal. La résistance se calcule en appliquant au gaz électronique la théorie de Drude-Lorentz; on trouve ainsi

$$(2) \qquad I = \frac{n_s e^2 \lambda V l}{2 m v L},$$

L, longueur de l'élément résistant; l, largeur; λ, chemin moyen de l'électron;

v, vitesse d'agitation. La résistance est alors donnée par

$$(3) \qquad R = \frac{V}{I} = \frac{L h^2 v \exp \frac{\chi}{kT}}{2\pi k T e^2 \lambda l}.$$

En utilisant les recherches expérimentales de N. Mostovetch [2], on peut calculer le rapport v/λ. Pour une certaine résistance de tungstène, on trouve $v/\lambda = 3{,}5 \cdot 10^{13}$. Pour le cuivre, $v = 1{,}25 \cdot 10^8$ cm : sec et $\lambda = 4{,}2 \cdot 10^{-6}$ cm, d'où $v/\lambda = 3{,}0 \cdot 10^{13}$. Cette coïncidence numérique approchée est nettement en faveur de la théorie.

On a déjà proposé de divers côtés une diminution du libre parcours des électrons de conduction dans les lames minces [3]; mais on ne rend pas compte ainsi du coefficient de température négatif de la résistivité des films très minces.

Mostovetch a déterminé la résistivité superficielle $\rho_s = Rl/L$ de ses films. D'après (1) et (3), on aurait

$$(4) \qquad \rho_s = \frac{2mv}{e^2 \lambda . n_s}.$$

Quand le garnissage en métal augmente, n_s augmente, donc ρ_s diminue d'après (4).

Avec l'appareillage de Mostovetch, la conductance commence à être décelable quand ρ_s est de l'ordre de $10^{13}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$; si l'on admet que v/λ reste de l'ordre de $3 \cdot 10^{13}$, cela veut dire que n_s est alors de l'ordre de 20 à 30 000 électrons au centimètre carré, valeur très faible.

Mostovetch a essayé également de voir comment variait la résistivité superficielle avec l'épaisseur déposée. Pour le tungstène, il trouve une loi de la forme

$$(5) \qquad \rho_s = A n^{-10}$$

où A est une constante et n le nombre moyen des couches atomiques déposées.

D'après notre théorie, les grains, supposés sphériques, ont un rayon moyen de x Å; si l'on admet 1 Å comme rayon de l'atome, chaque grain contiendra environ x^3 atomes. Ces grains sont répartis au hasard; nous leur supposerons une répartition régulière, les grains étant par exemple aux sommets de carrés de côté a Å. Il y aurait ainsi x^3 atomes pour un carré de surface a^2, d'où une densité en atomes proportionnelle à x^3/a^2. D'une façon générale, on aura donc

$$(6) \qquad \frac{x^3}{a^2} = K n.$$

La densité n_s des électrons doit être en rapport avec le garnissage en métal. Posons

$$(7) \qquad n_s = A (a^2)^{-p}.$$

D'après (4), $\rho_s n_s =$ const. Donc

$$\rho_s = \mathrm{B}(a^2)^p = \mathrm{C}x^{3p}n^{-p}. \tag{8}$$

Dans la thèse de Mostovetch (p. 7), du tungstène a été déposé sur divers supports (quartz, pyrex, verre Moly); en doublant l'épaisseur (moyenne), le rapport des résistances est 35, 35, 30; moyenne 33. Quand on augmente n, comment varie x, c'est-à-dire la taille des grains? Si l'on suppose x constant, en formant ρ_s^1/ρ_s^2 d'après (8), on trouve $2^p = 33$ soit $p = 5{,}1$ au lieu de 10. La taille x ne resterait sans doute pas constante. En admettant cette fois $p = 10$, le rapport x_1/x_2 quand n double serait donné par $33 = (x_1/x_2)^{30}.2^{10}$ soit $x_1/x_2 = 0{,}9$. On voit qu'une très faible variation dans la taille des grains rend compte de la loi trouvée par Mostovetch. Les concordances précédentes sont tout ce qu'on peut attendre des approximations faites ci-dessus. Au fur et à mesure que l'épaisseur du film augmente, on doit passer de la conductibilité à deux dimensions à celle à trois dimensions.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) G. Darmois, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 211.

(2) *Thèse*, Paris, 1951; *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 61.

(3) *Voir* par exemple K. Fuchs, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 34, 1938, p. 100.

ÉLECTRICITÉ. — *Théorie de la charge des particules submicroniques dans les champs électriques ionisés; vitesse de précipitation de ces particules.* Note (*) de M. **Robert Cochet**, présentée par M. Eugène Darmois.

Une correction à la loi classique de charge des particules microniques dans les champs électriques ionisés permet d'appliquer cette loi aux particules submicroniques. La correction proposée ici, qui fait intervenir l'agitation thermique des ions, permet de donner une seule et même loi de charge généralisée.

Le nombre n de charges captées au temps t par une particule sphérique de rayon a dans un champ ionisé E a pour expression classique (1), (2)

$$n = \frac{p\mathrm{E}_0 a^2}{e}\,\frac{t}{t+\theta}, \qquad \text{où} \quad p = 1 + 2\frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\varepsilon + 2\varepsilon'} \qquad \text{et} \qquad \theta = \frac{1}{\pi \mathrm{K N}_0 e},$$

où ε désigne le pouvoir inducteur spécifique de la particule; ε', le pouvoir inducteur spécifique du milieu ambiant (sensiblement égal à 1 pour les gaz); K, la mobilité des ions et $\mathrm{N}_0\, e$ la densité électrique ambiante.

La discussion montre que ces formules sont valables dans l'air à la pression atmosphérique pour $a > 1\ \mu$; lorsque a décroît au-dessous de $1\ \mu$, l'image électrique de l'ion dans la particule, puis l'agitation thermique des ions, interviennent progressivement pour améliorer la capture des ions par la particule.

Arendt et Kallmann (3) ont bien traité théoriquement et expérimentalement

le problème de la charge des particules par agitation thermique, mais pour des champs E_0 presque nuls et à partir de temps de charge de quelques dizaines de minutes, ce qui est sans intérêt pour la précipitation électrique. D'autres physiciens ont appliqué plus simplement les formules de Boltzmann ([4]), ([5]), mais ces relations s'appliquent mal si l'on envisage des temps de quelques fractions de seconde.

Nous supposerons que les ions, qui sont entraînés à l'intérieur du tube de forces dont l'enveloppe passe à une distance d'une particule égale au libre parcours moyen l_i de cet ion, seront captés. Cette capture est favorisée par la force due à l'image électrique de l'ion dans la particule. Cette condition posée, il est possible d'établir la correction à la loi de charge classique.

Considérons une particule sphérique diélectrique ou conductrice portant une charge $Q = ne$ supposée uniformément répartie lorsqu'il s'agit d'une particule diélectrique, et placée dans un champ uniforme E_0. L'équation en coordonnées polaires (ρ, θ, A) des lignes de force autour de cette particule est

$$E_0 \rho^2 \sin\theta \left(1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\varepsilon + 2\varepsilon'} \frac{2a^3}{\rho^3} \right) - 2ne\cos\theta = A.$$

Les lignes de force limites qui agissent sur les ions susceptibles d'être captés sont déterminées par la condition :

$$\text{champ radial : } \frac{\partial V}{\partial \rho} = 0 \qquad \text{pour} \quad \rho = a + l_i.$$

Le flux d'ions est alors

$$\frac{dn}{dt} = N_0 K \pi \frac{(\alpha E_0 a^2 - ne)^2}{\alpha E_0 a^2}, \qquad \text{où} \quad \alpha = \left(1 + \frac{l_i}{a} \right)^2 + \frac{2}{1 + \frac{l_i}{a}} \frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\varepsilon + 2\varepsilon'}.$$

Si E_0, N_0 et K sont constants sur la trajectoire de la particule pendant le temps t, on obtient après intégration, le nombre de charges acquises au temps t :

$$n = \frac{\alpha E_0 a^2}{e} \frac{t}{t + \theta}.$$

La charge limite est $Q_0 = \alpha E_0 a^2$.

Remarquons que même pour les petites particules, la charge est une fonction du champ E_0, enfin lorsque l_i/a est petit, α tend vers p et nous retrouvons bien la loi de charge classique.

Lorsque les particules sont petites et ne prennent que quelques charges élémentaires, il est préférable de calculer le temps d'acquisition des charges successives en faisant varier n par nombres entiers. Le calcul ne s'applique alors convenablement qu'aux particules conductrices. Signalons que les particules diélectriques peuvent en général être considérées conductrices à la température ordinaire et en atmosphère légèrement humide.

Notons que dans ce cas, les mouvements browniens des ions n'étant pas négligeables, les temps de charges ainsi calculés sont les temps de charges moyens d'un grand nombre de particules.

Enfin signalons que la probabilité de capture, par une particule, d'un ion soumis à l'action d'une ligne de force passant à une distance l_i de cette particule diminue en même temps que a. Cette probabilité s'éloigne sensiblement de 1 pour $a < 10^{-6}$ dans l'air à la pression atmosphérique, même en tenant compte de la force image. Il serait possible d'introduire un nouveau coefficient dans les relations précédentes faisant intervenir la probabilité de capture; mais à cette échelle d'autres phénomènes peuvent intervenir.

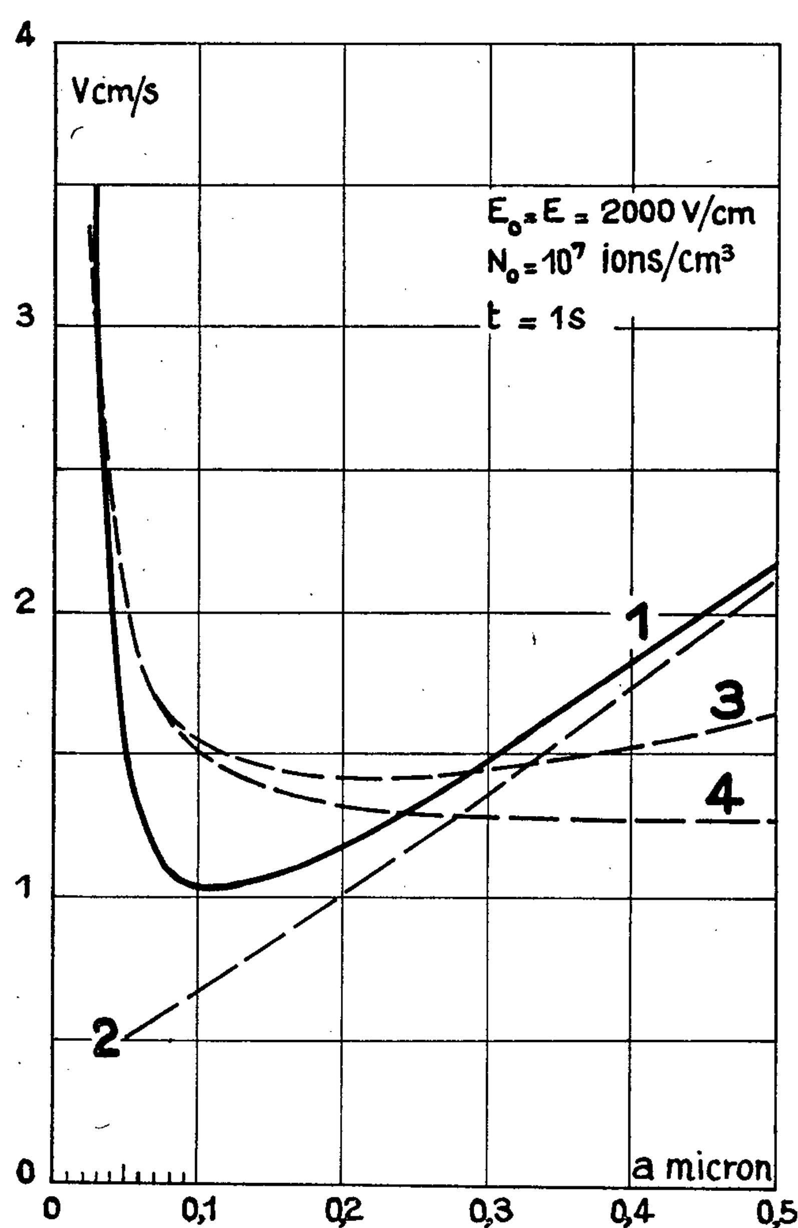


Fig. 1.

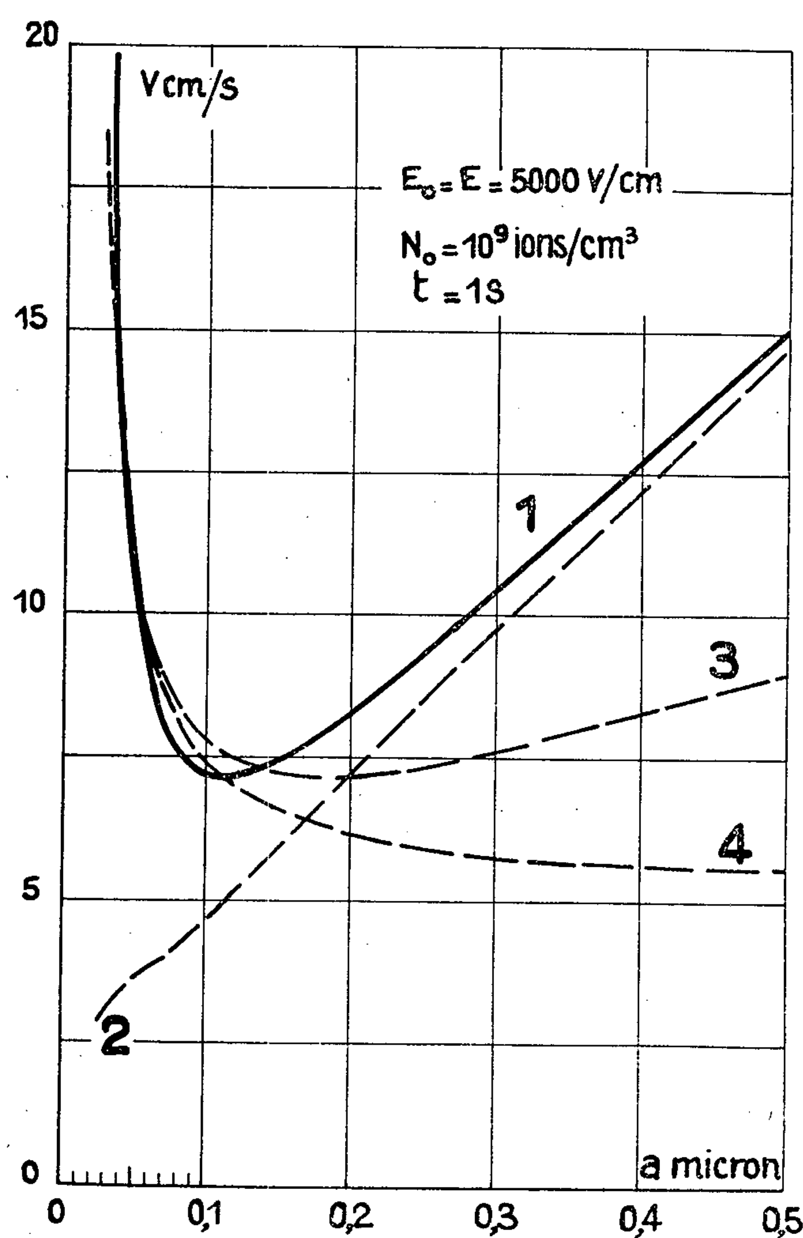


Fig. 2.

Vitesses de précipitation de particules conductrices suivant :
1. Loi de charge proposée; 2. Loi de charge classique; 3. Loi de charge de M. Pauthenier;
4. Loi de charge de White.

Connaissant la charge d'une particule, sa vitesse de précipitation v dans un champ E est aisément calculable en utilisant la loi de Stokes corrigée par J. A. Millikan ([6]), sans oublier que cette correction a été établie en 1923 et par conséquent sans omettre de faire intervenir dans cette relation les libres parcours moyens l_g des molécules du gaz admis à ce moment. Une simple modification du coefficient A′ permet d'utiliser les valeurs de l_g admises récemment

[*voir* par exemple C. N. Davies (7)]

$$v = \left[\left(1 + \frac{l_i}{a}\right)^2 + \frac{2}{1 + \frac{l_i}{a}} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\varepsilon + 2\varepsilon'}\right)\right]\left(1 + A' \frac{l_g}{a}\right) \frac{E_0 E_a}{6\pi\eta},$$

où η désigne la viscosité absolue du milieu ambiant.

Les courbes $v = f(a)$, représentées sur les figures 1 et 2, présentent un minimum comme l'avait pressenti W. Deutsch (8). Il est intéressant de comparer les courbes obtenues par la relation simple que nous avons établie aux portions de courbes obtenues à partir des relations de White (4) ou de M. Pauthenier (5), et à partir de la loi de charge classique pour les particules microniques.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) ROHMANN, *Z. Phys. Dtsch*, 17, 1923, p. 253.

(2) M. PAUTHENIER et Mme MOREAU-HANOT, *J. Phys. Rad.*, 3, 1932, p. 565 et réf.

(3) *Z. Phys. Dtsch*, 35, 1925, p. 42.

(4) H. J. WHITE, *A. I. E. E. Trans.*, 70, 1951, p. 1186.

(5) M. PAUTHENIER, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1610 et 1761.

(6) *Phys. Rev.*, 21, 1923, p. 1 et 22, 1923, p. 218; *Phys. Z. Dtsch*, 24, 1923, p. 273.

(7) *Proc. Phys. Soc.*, G. B., 57, 1945, p. 259.

(8) *Ann. Phys.*, 4, 1930, p. 823.

ÉLECTRICITÉ. — *Variation du facteur de qualité des cristaux piézoélectriques en fonction de la pression.* Note (*) de M. **HERMANN MAYER**, présentée par M. Eugéne Darmois.

On sait qu'un cristal de quartz peut osciller même sous des dizaines d'atmosphère. Il est naturel de se demander ce que devient à ces pressions le facteur de qualité Q. *A priori*, on peut s'attendre à sa diminution. C'est en effet ce que l'expérience montre.

Il nous a donc paru intéressant de mesurer la variation du facteur de qualité en fonction de la pression, mesures qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été faites pour des pressions au-dessus de la pression atmosphérique. En dessous de la pression ordinaire quelques mesures ont été faites (1).

Nous nous sommes servi pour ces mesures de l'appareil que nous avons développé et dont la description détaillée est parue dans le *Journal de Physique et le Radium* (juin 1956).

Pour soumettre les différents cristaux à des pressions variées nous avons construit l'appareil simple suivant (*fig.* 1).

Le cristal en expérience est enfermé dans une boîte cylindrique étanche en laiton. Une de ses électrodes est à la masse de cette boîte, l'autre est

reliée à l'extérieur par l'intermédiaire de la borne conique L, isolée par les joints I et P. L'étanchéité à la pression ou au vide est assurée en bloquant ces joints au moyen du disque de laiton M. Le cristal est introduit par le haut de la boîte fermée par le couvercle C et le joint torique en caoutchouc K.

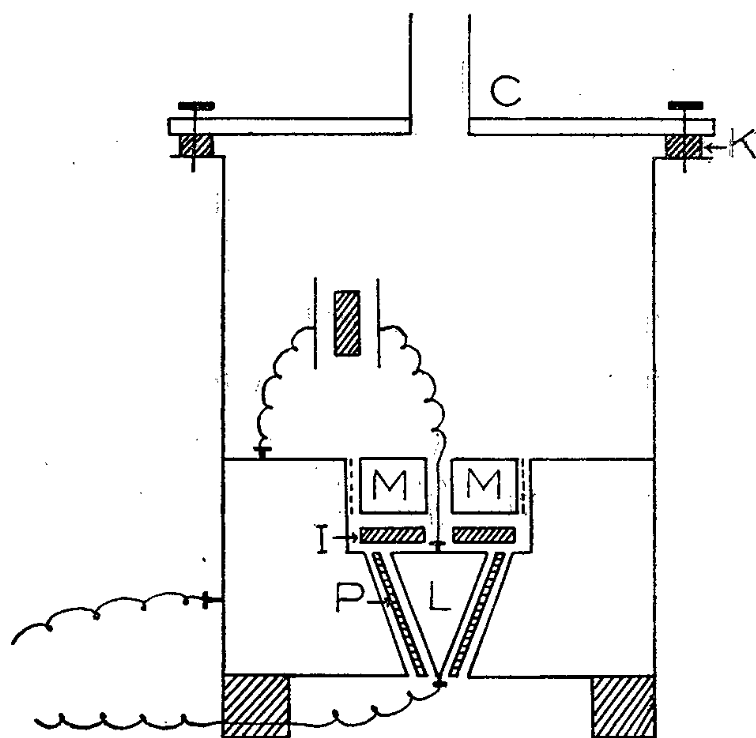


Fig. 1

Ce dispositif nous a permis d'effectuer des mesures depuis 12 atm (pression mesurée avec un manomètre métallique) jusqu'à un vide de 10^{-3} mm de mercure. La pression était alors mesurée avec un manomètre à mercure puis une jauge de Mac Leod.

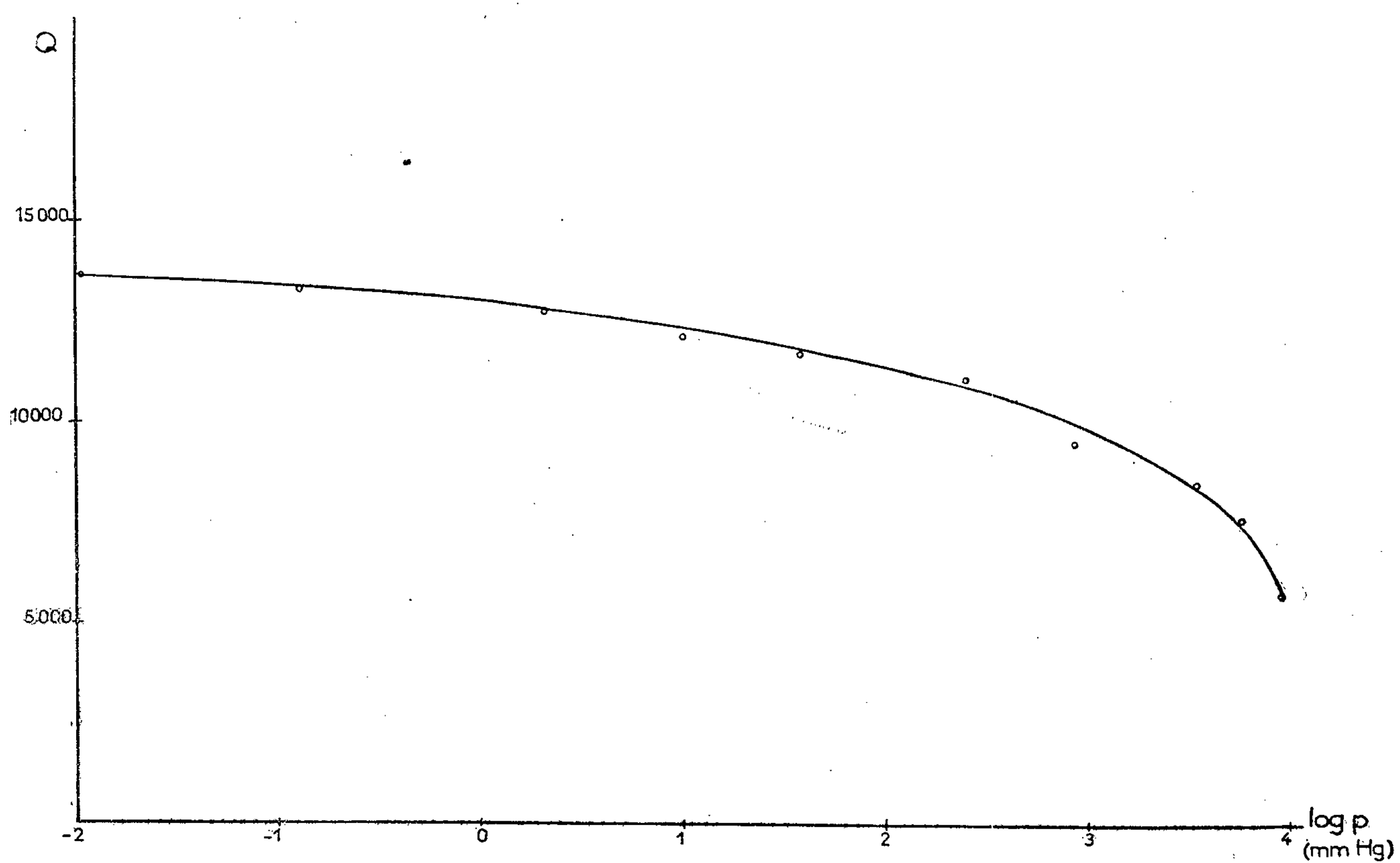


Fig. 2.

Au-dessous d'une pression de l'ordre de 10^{-2} mm de mercure le facteur de qualité ne change plus sensiblement. C'est pour cette raison que nous nous sommes arrêté à cette pression.

Nous avons effectué des mesures sur un cristal de quartz argenté de fabrication S.E.P.E., de coupe NT de 100 kHz suspendu par fils en deux nœuds (*fig.* 2) .

Pour pouvoir représenter tout le domaine compris entre 10^{-2} mm Hg et 10^{4} mm Hg nous avons porté en abscisses le logarithme de la pression.

On voit qu'à partir de 10^{-1} mm mercure le facteur de qualité ne change presque plus et tend vers une limite. Ceci se comprend étant donné que le principal amortissement est dû à l'air.

Nous avons ensuite mesuré en fonction de la pression la variation du facteur de qualité d'un sel de Seignette de coupe X.

Voilà le résultat de ces mesures (*fig.* 3).

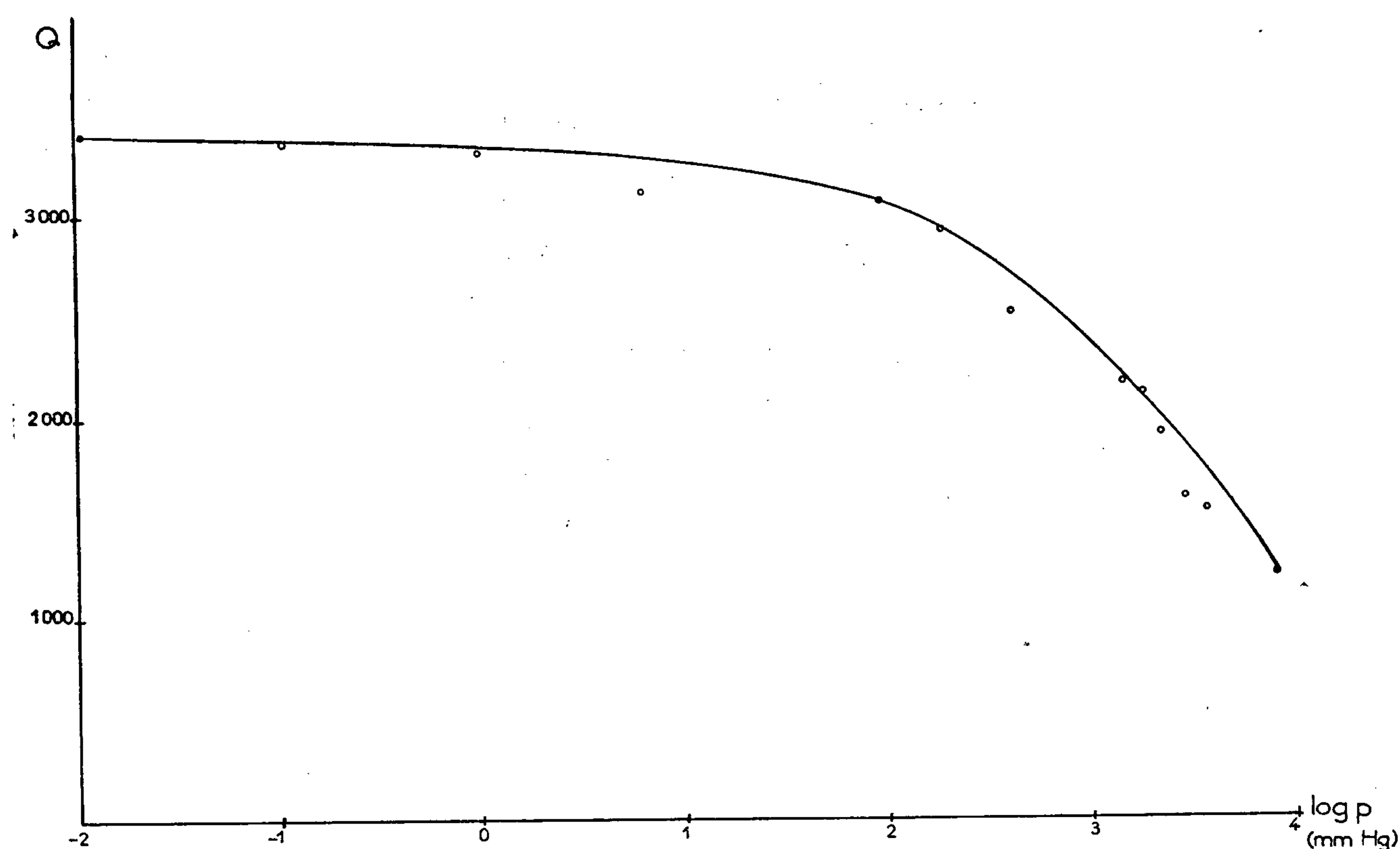


Fig. 3.

Contrairement à ce qu'on pourrait attendre — étant donné le fait que le sel de Seignette cristallise avec 4 mol d'eau et qu'il est fragile — le sel de Seignette supporte aussi bien la haute que la basse pression. La variation de Q en fonction de la pression est analogue à celle du quartz.

L'hypothèse la plus naturelle est de supposer que l'amortissement du cristal se compose d'un amortissement dû à l'air, proportionnel à la pression et d'un amortissement constant dû aux autres causes : suspension, frottement interne du cristal.

On s'attendrait donc à avoir :

$$\frac{1}{Q} = ap + b,$$

a et b étant des constantes et p la pression.

Or, en portant $1/Q$ en fonction de p, nous avons constaté néanmoins une concavité certaine vers le bas, surtout aux faibles pressions.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) P. VIGOUREUX et C. F. BOOTH, *Quartz vibrators and their applications*, London, His Majesty's stationery office, 1950, p. 137.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'effet d'électro-érosion.* Note (*) de MM. **Marc Bruma** et **Jacques Roncin**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On sait qu'une décharge électrique brusque (étincelle) provoque l'apparition à la surface de chacune des électrodes d'un cratère caractéristique d'électro-érosion. En immergeant les électrodes dans un fluide non conducteur et en répétant périodiquement les décharges électriques, le phénomène se propage, affectant la totalité des surfaces en regard des électrodes dont la matière se retrouve finement divisée dans le fluide qui les sépare.

La vitesse de propagation de l'électro-érosion définie par la perte de poids des électrodes par unité de temps, peut être facilement *mesurée* dans diverses conditions expérimentales. Toutefois, les données actuellement signalées dans la littérature sont rares et contradictoires en ce qui concerne les facteurs déterminant la propagation de l'électro-érosion (1).

Nous pensons que la vitesse (U) de propagation de l'électro-érosion peut être décrite en considérant le volume du cratère élémentaire (v_0) provoqué par *une* décharge et la fréquence de répétition (f) de celle-ci par les relations simples :

$$U = v_0 f \tag{1}$$

avec

$$v_0 = \varphi(W) \tag{2}$$

dans lesquelles v_0, pour des électrodes de composition donnée dépend essentiellement de l'énergie électrique (W) de la décharge.

Nous nous sommes proposé de vérifier expérimentalement la relation (1) après avoir établi qu'effectivement le volume élémentaire v_0 est indépendant de la fréquence de répétition f des décharges.

Notre équipement expérimental comporte un générateur de décharges électriques intermittentes polarisées déjà décrit (2), une cathode en laiton séparée d'une anode en acier (3) par un espace contenant de l'huile de

paraffine. L'écartement des surfaces en regard des électrodes est d'environ 0,01 cm.

La fréquence des décharges a été mesurée à l'aide d'un synchroscope et les dimensions des cratères à l'aide de deux microscopes : l'un mesurant le diamètre et l'autre la profondeur des cratères; ce dernier possédait un système optique particulier déjà décrit (4).

Le volume élémentaire v_0 est calculé à partir des valeurs mesurées des diamètres (a) et des profondeurs (p) des cratères élémentaires d'après la relation

$$v_0 = \frac{\pi p a^2}{K}, \tag{3}$$

K étant le facteur de « forme géométrique » des cratères fonction du rapport a/p.

Nos essais montrent que ce dernier est également indépendant de la fréquence et varie, toutes choses égales, avec l'énergie (W) de la décharge. Les tableaux I et II donnent les résultats des mesures expérimentales portant sur l'anode en acier. Suivant le tableau I, le rapport v_0/W est constant aux erreurs d'expérience près et donc indépendant de la fréquence des décharges. Le tableau II donne les résultats mesurés et calculés de la vitesse de propagation de l'électro-érosion et l'on constate que l'écart ne dépasse pas la précision des mesures. Il apparaît que la géométrie des cratères, donc l'aspect superficiel des électrodes est essentiellement fonction de l'énergie d'*une* décharge, la vitesse de propagation du phénomène étant alors déterminée par sa fréquence.

Tableau I. — Tableau II.

W (joules/décharge).	$v_0 . 10^4$. (mm³/décharge).	$(v_0/W).10^4$ (mm³/joules).	Fréquence f (nombre de décharges par seconde).	U mesurée (mm³/s).	U calculée (mm³/s).
1,17	15,75	13,5	← 1 200 →	2,32	2,00
2,40	39,0	16,2	← 1 700 →	6,25	6,15
0,72	11,1	15,8		2,00	1,70
0,60	7,2	12,0	← 3 200 →	2,25	2,30
0,18	3,3	18,3		0,68	0,98
0,30	5,6	18,7	← 4 000 →	2,00	2,25
0,09	1,6	17,8		0,53	0,65
0,05	0,57	12,9	← 5 000 →	0,27	0,30

Dans une publication ultérieure nous examinerons l'influence de la nature des métaux et alliages constituant les électrodes sur la relation entre le volume du cratère élémentaire et l'énergie des décharges.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) E. M. Williams et coll., *Trans. A. I. E. E.*, mai 1954-mai 1955; H. Opitz, *Micro-*

tecnic, 9, n° 1, 1955; BRUMAM et M. MAGAT, *Rapport au 5e Congrès International des Fabrications Mécaniques*, Turin 1953; BALLHAUSEN, *Werkstattstechnik und Maschinenbau*, novembre 1955.

(2) Brevets français n° 1.066.737 C. N. R. S. (Bruma et Magat) et n° 1.098.174 C. N. R. S. (Bruma et Magat).

(3) 0,95 % C; 1,20 % Mn; 0,50 % Cr; 0,50 % W; 10 % V.

(4) A. MIRAU, *Revue Universelle des Mines*, septembre 1955.

POLARIMÉTRIE ULTRA-HERTZIENNE. — *Étude polarimétrique d'un ferrite dans la bande des* 2 000 MHz. Note (*) de MM. **PIERRE LOUDETTE** et **ANDRÉ CHARRU**, présentée par M. Gaston Dupouy.

De nombreux travaux ont été effectués sur le pouvoir rotatoire magnétique des ferrites (1). Si l'on place un ferrite dans l'axe d'un guide d'onde circulaire (mode TE_{11}), et si l'on applique un champ magnétique longitudinal constant, on observe en général une rotation du plan de polarisation de l'onde émergente et une ellipticité.

Nous avons étudié un ferrite nickel-zinc (IV B) en mettant en commun, au laboratoire de Spectropolarimétrie, nos matériels respectifs : générateur à large bande, polarimètre hertzien (2), biréfringent quart-d'onde et bobines magnétisantes (3).

Nous avons étudié un faisceau constitué par trois barreaux de ferrite de 95 mm de longueur et de 9,7 mm de diamètre placé dans l'axe du guide d'onde.

La figure 1 représente, en fonction du champ magnétique, et pour différentes longueurs d'onde, les variations de la rotation ρ du plan de polarisation de l'onde émergente et du rapport $\tau = i/I$ du courant minimum au courant maximum détectés (rapport qui est égal au carré de l'ellipticité puisque la réponse du détecteur est quadratique). Les courbes de dispersion rotatoire présentent un point d'inflexion pour la valeur du champ produisant l'ellipticité maximum. On observe deux types de courbes *a* et *b* suivant que la longueur d'onde en espace libre est inférieure ou supérieure à 14,09 cm. Dans les deux cas, l'ellipticité, déterminée à l'aide du quart d'onde, est négative.

Nous avons pensé qu'il était intéressant de tracer, à partir des courbes de la figure 1, les variations de ρ et de τ en fonction de la longueur d'onde λ_e pour différentes valeurs du champ magnétique. On obtient alors les courbes de la figure 2, sur lesquelles on retrouve les deux types *a* et *b* suivant que le champ appliqué est supérieur ou inférieur à 1 040 Oe. On notera l'analogie de forme avec les anomalies optiques de rotation magnétique décou-

vertes par A. Cotton sur les solutions de chlorure de cobalt [4]. Mais ici, le λ_0 du maximum de dichroïsme circulaire magnétique est variable avec le champ, ainsi qu'il est d'ailleurs nécessaire pour avoir les courbes de la figure 1.

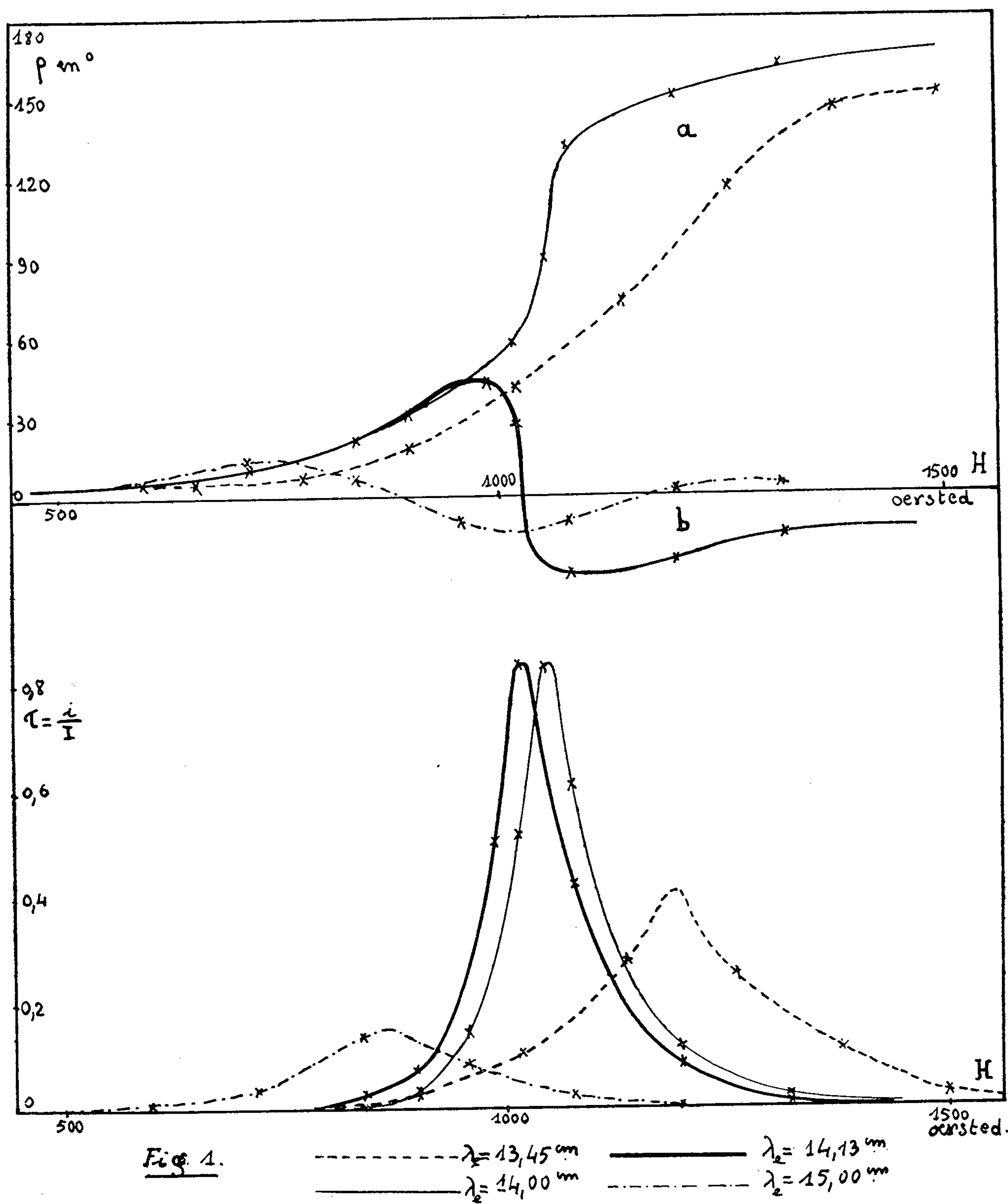


Fig. 1.

La correspondance de forme des courbes 1 et 2 nous paraît, pour le ferrite considéré et dans les conditions expérimentales où nous nous sommes

placés, comme spécifique d'une complémentarité des effets de fréquence de l'onde électromagnétique et du champ magnétique.

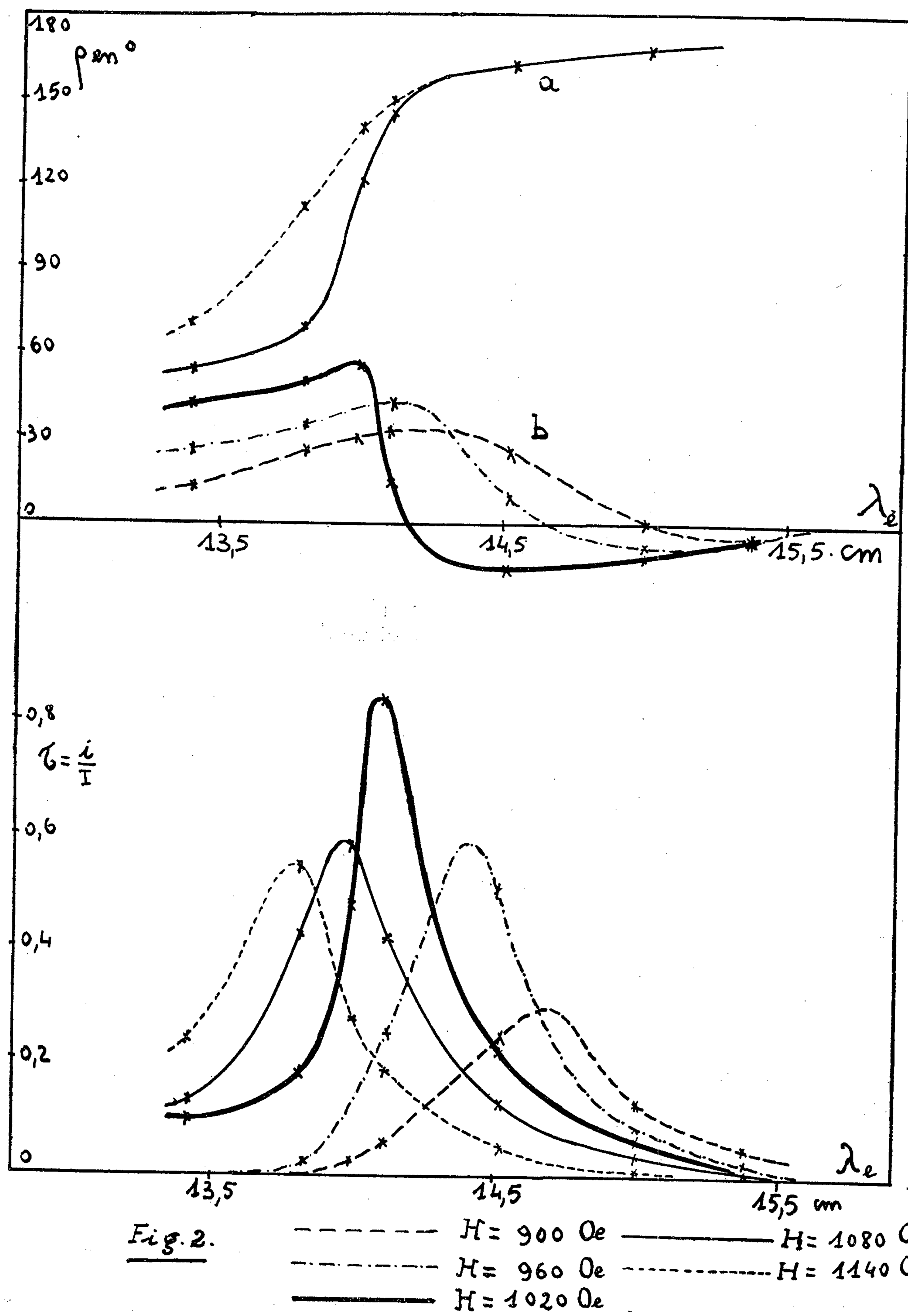


Fig. 2.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) C. L. Hogan, *Bell. Syst. Techn.*, 31, 1952, p. 1; H. G. Beljers, *Philips Res. Rep.*, 9, 1954, p. 131; F. Mayer, *Cahiers de Physique*, 62, 1955, p. 38; M. Thue et R. Vautier, *Cahiers de Physique*, 62, 1955, p. 42; J. Snieder, *Archives des Sciences* (Genève), 9, (fasc. spécial), 1956, p. 121.

(2) P. Loudette, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 61 S et 16, 1955, p. 99 S.

(3) A. Charru, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 101 S et *Comm. Soc. Franç. Phys.*, Section S. O., 15 mars 1956.

(4) A. Cotton, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 915; M. Scherrer, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 950; R. Servant, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 41 S.

POLARIMÉTRIE. — *Méthode de grande sensibilité pour la mesure des pouvoirs rotatoires magnétiques avec des champs alternatifs très faibles.* Note (*) de M. **Jacques Breton**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Divers procédés ont été récemment mis au point en vue d'accroître la précision et la commodité des mesures polarimétriques (1). Ils utilisent généralement la modulation extérieure du faisceau lumineux traversant la substance à étudier. En ce qui concerne plus spécialement les rotations magnétiques, j'ai mis au point, au Laboratoire de Spectropolarimétrie, un appareil dans lequel un champ magnétique alternatif réalise à la fois la rotation magnétique à mesurer et la modulation — entre polariseur et analyseur croisés — du faisceau lumineux issu d'une source continue. J'utilise la méthode suivante (*fig.* 1 et 2) : la cuve (1) remplie du liquide à étudier (de constante de Verdet Λ), est soumise au champ alternatif H créé par la bobine B_1 parcourue par le courant alternatif (I_0+I) : il en résulte, à un instant donné, une rotation (α) du plan de polarisation de la lumière. La seconde cuve (2) est remplie d'eau pure (de constante de Verdet Λ_0); elle est soumise au champ alternatif H_0 créé par la bobine B_2 identique à B_1 mais de sens contraire, et parcourue par le courant I_0 : il en résulte au même instant une rotation $(-\alpha_0)$ de sens contraire à (α). La rotation finale résiduelle est

$$\varepsilon=\alpha-\alpha_0=\left[\Lambda\left(1+\frac{I}{I_0}\right)-\Lambda_0\right]\left(\int H_0\,dl\right)\cos\omega t.$$

Les rotations ε sont toujours très petites. Le flux recueilli sur le multiplicateur (1-P-21) vaut alors

$$\Phi=\Phi_0\sin^2\theta_0+\Phi_0\left[\Lambda\left(1+\frac{I}{I_0}\right)-\Lambda_0\right]\left(\int H_0\,dl\right)\sin 2\theta_0\cos\omega t.$$

[Le polariseur et l'analyseur faisant un angle égal à $(\pi/2)-\theta_0$]. Le montage photoélectrique est sensible seulement à la composante alternative de pulsation ω. On s'affranchit donc de l'influence de la lumière diffusée par la partie

continue $\Phi_0 \sin^2\theta_0$ du flux lumineux employé. La tension recueillie à la sortie du photomultiplicateur est amplifiée par un dispositif électronique qui comprend : un amplificateur très sélectif accordé sur la pulsation ω ; un étage

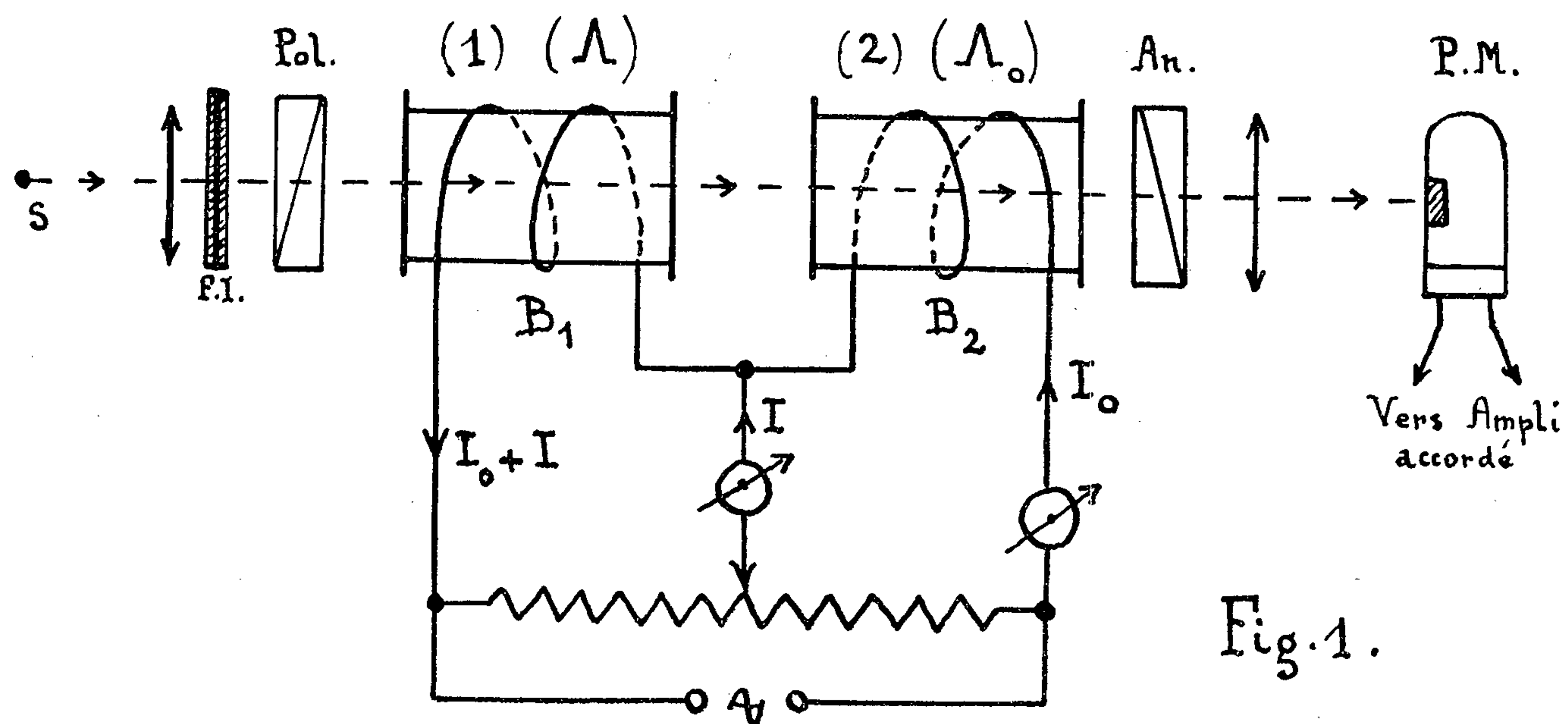


Fig. 1.

détecteur à réponse linéaire ; un pont à tubes électroniques associé à un microampèremètre. Le bruit de fond de l'ensemble amplificateur est inférieur de 40 dB au bruit de fond propre du photomultiplicateur, pour un gain maximum alors

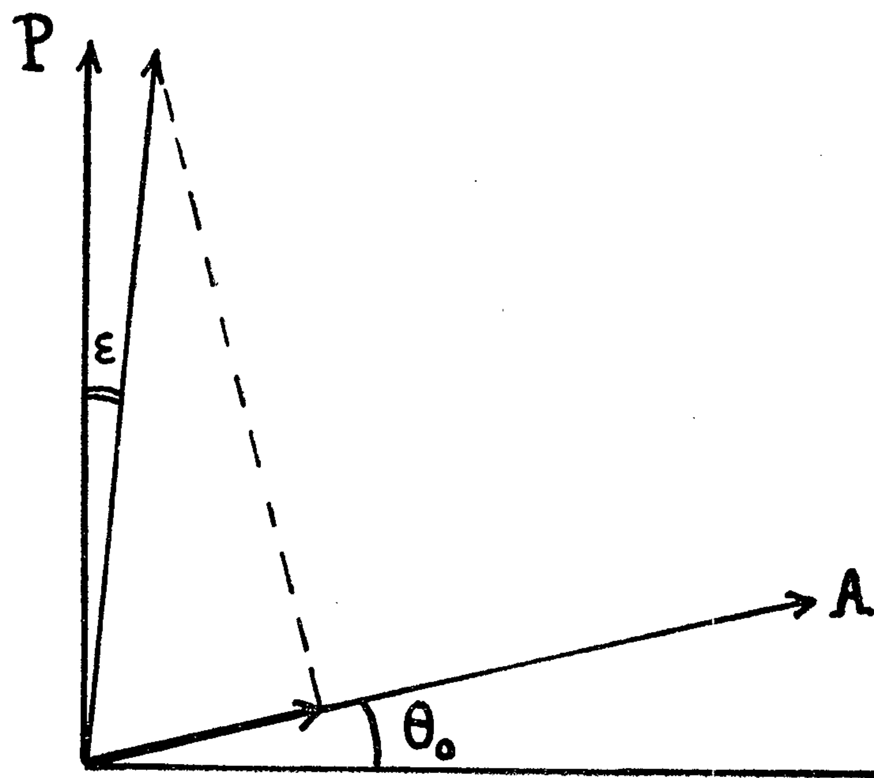


Fig. 2.

égal à 6 000. On peut, en faisant varier le courant I, obtenir l'égalité des rotations (α) et ($-\alpha_0$), ce que l'on réalise en rendant minimum la réponse du photomultiplicateur qui est alors réduite au seul bruit de fond. On peut

écrire $(\alpha - \alpha_0) = \varepsilon = 0$, d'où l'on tire la constante de Verdet Λ,

$$\Lambda = \frac{\Lambda_0}{1 + \frac{I}{I_0}}.$$

En réalité, lorsque les courants traversant les deux bobines sont notablement différents, on ne peut plus négliger la rotation due aux glaces de fermeture : une expérience préliminaire permet de calculer un coefficient de correction k et l'expression ci-dessus devient finalement

$$\Lambda = \frac{\Lambda_0}{1 + k\frac{I}{I_0}}, \qquad \text{avec ici} \quad k = 1,0044.$$

Pour obtenir la compensation des rotations, il est essentiel que les courants (I_0) et $(I_0 + I)$ soient rigoureusement en phase : ceci est réalisé en plaçant dans l'un des circuits (I) ou (I_0) une bobine réglable à noyau de ferrite.

En opérant pour les diverses radiations fournies par un jeu de filtres interférentiels, on peut tracer la courbe de dispersion rotatoire de la substance, par référence à celle de l'eau établie par Bruhat et Guinier (²).

Résultats. Précision. — Les bobines que j'ai construites sont telles que la quantité $\int H_0\, dl$ a pour valeur 56,4 u. é. m. C. G. S. pour un courant $I_0 = 0,01$ Å. En fait et suivant les conditions, on équilibre des rotations magnétiques (α) de quelques centaines de secondes à mieux que 1/10ᵉ *de seconde près*. La précision est uniquement limitée par les incertitudes de mesures des courants I_0 et I, et finalement la const. de Verdet cherchée peut être obtenue à mieux de 0,5 % près.

A titre d'exemple, j'indiquerai ici que j'ai pu sans difficulté, avec des bobines parcourues par des courants de l'ordre de 50 mÅ seulement, déterminer la dispersion rotatoire magnétique des liquides suivants : alcool méthylique, alcool éthylique, benzène. La concordance avec les nombres admis par les Tables de constantes est entièrement satisfaisante.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

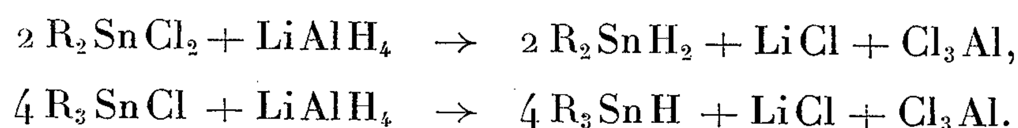
(¹) MARSHALL, WALKER et RAYMOND, *J. Opt. Soc. Amer.*, **11**, 1950, p. 766; INGERSOLL et JAMES, *Rev. Scient. Inst.*, **24**, 1953, p. 23; INGERSOLL et LIEBENBERG, *J. Opt. Soc. Amer.*, **44**, 1954, p. 566; BOUCHART et MORET-BAILLY, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1563; RUDOLPH, *J. Opt. Soc. Amer.*, **45**, 1955, p. 50-59.

(²) BRUHAT et GUINIER, *J. Phys. Rad.*, **4**, 1933, p. 691; G. BRUHAT, *J. Phys. Rad.*, **5**, 1934, p. 152.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption infrarouge de quelques stannanes vrais aliphatiques.* Note (*) de Mme **Raymonde Mathis-Noël**, MM. **Michel Lesbre** et **Irénée Sérée de Roch**, présentée par M. Jean Cabannes.

Alors que les silanes et germanes hydrogénés sont parfaitement connus, on ne trouve décrits dans la bibliographie que les stannanes méthylés [1], [2] : Leurs spectres d'absorption infrarouge ne paraissent pas avoir été étudiés.

On a préparé les stannanes homologues (di- et tri-éthyl, propyl et butyl-stannanes), en réduisant les chlorures de di- et tri-alcoyl étain correspondants par l'hydrure double de lithium et d'aluminium, en solutions éthérées à la température ordinaire :



$$2\,R_2SnCl_2 + LiAlH_4 \rightarrow 2\,R_2SnH_2 + LiCl + Cl_3Al,$$
$$4\,R_3SnCl + LiAlH_4 \rightarrow 4\,R_3SnH + LiCl + Cl_3Al.$$

Ce sont des liquides un peu moins volatils que les silanes isologues, assez stables thermiquement mais très oxydables à l'air, la liaison Sn — H essentiellement fragile tendant à se transformer en liaison Sn — O [3].

Nous avons enregistré les spectres d'absorption des composés suivants, au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 112, à prisme de sel gemme.

Stannanes vrais.			*Chlorures correspondants.*			
$(C_3H_7)_3SnH$...	$t_{eb} = 72°$	$p = 10$	$(C_3H_7)_3SnCl$...	$t_{eb} = 123°$,	$p = 12$,	$t_{fus} = +23°$
$(C_3H_7)_2SnH_2$...	$t_{eb} = 40°$	$p = 10$	$(C_3H_7)_2SnCl_2$...	$t_{fus} = 81°$		
$(C_4H_9)_3SnH$...	$t_{eb} = 60°$	$p = 10$	$(C_4H_9)_3SnCl$...	$t_{eb} = 155°$,	$p = 15$	
$(C_4H_9)_2SnH_2$...	$t_{eb} = 74°$	$p = 14$	$(C_4H_9)_2SnCl_2$...	$t_{fus} = 40°,5$		

Les courbes de transmission sont indiquées sur la figure.

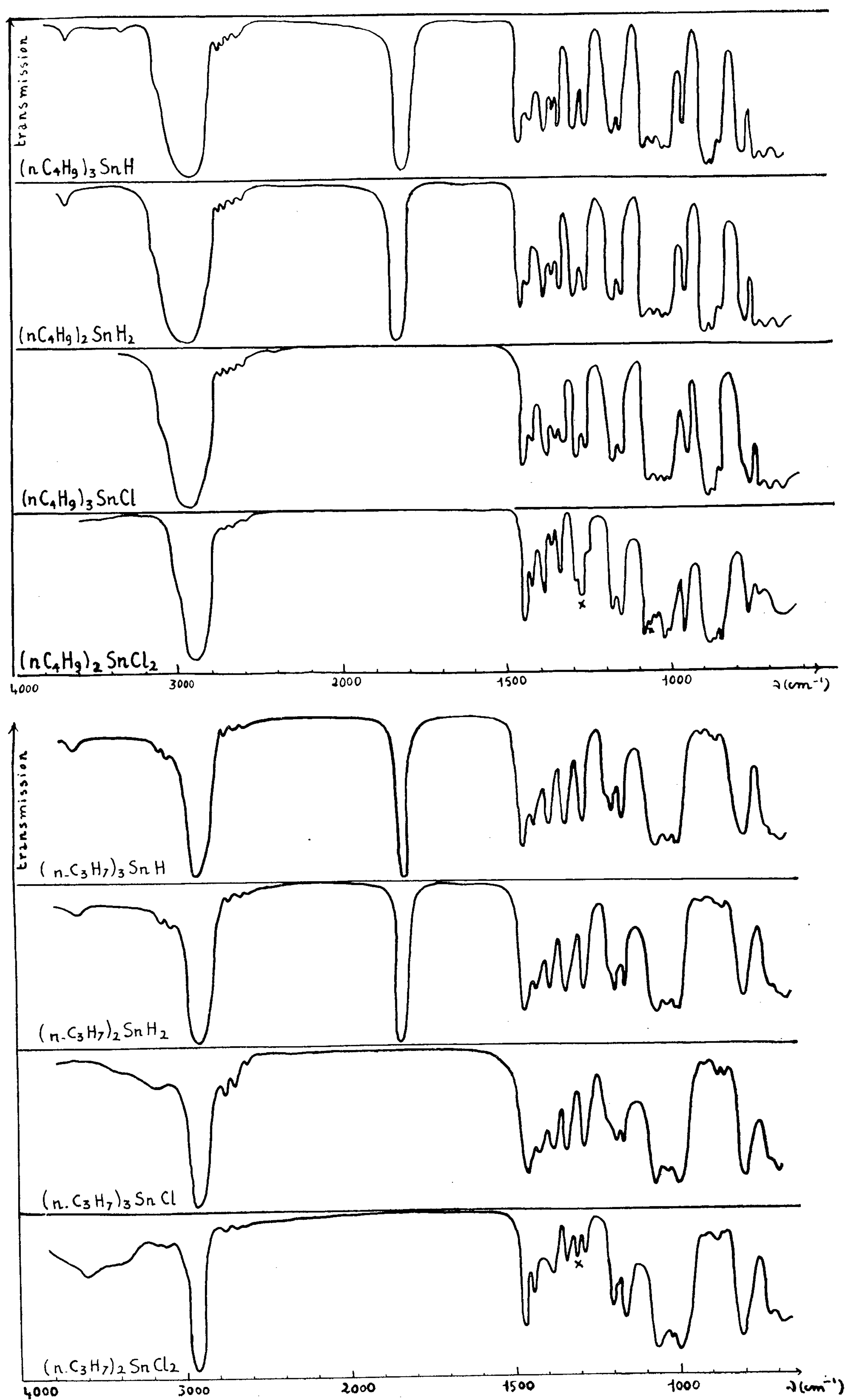
Les quatre stannanes hydrogénés dont nous avons enregistré les courbes d'absorption présentent aux environs de 1 800 cm^{-1} une bande d'absorption suffisamment forte pour masquer complètement les bandes de la vapeur d'eau atmosphérique.

Les monohydrures R_3SnH absorbent à 1 820 cm^{-1}.

Les dihydrures R_2SnH_2 absorbent à 1 835 cm^{-1}.

(Les silanes hydrogénés correspondants absorbent entre 2 100 et 2 150 cm^{-1}.)

Cette bande d'absorption disparaît complètement dans les chlorures correspondants, ainsi qu'une bande faible vers 3 600 cm^{-1}, vraisemblablement due à l'harmonique $n = 2$ de la vibration fondamentale Sn — H.


transmission
(n C4H9)3 SnH
(nC4H9)2 SnH2
(nC4H9)3 SnCl
(nC4H9)2 SnCl2
4000
3000
2000
1500
1000
ν (cm⁻¹)
transmission
(n-C3H7)3 Sn H
(n-C3H7)2 Sn H2
(n.C3H7)3 Sn Cl
(n.C3H7)2 Sn Cl2
4000
3000
2000
1500
1000
ν (cm⁻¹)

Trois bandes d'absorption ont une position remarquablement fixe dans les huit spectres de la figure. Ce sont les bandes situées à 1 460 cm^{-1}, 1 425 cm^{-1} et 1 375 cm^{-1}.

La bande à 1460 cm^{-1} est due à la vibration de déformation symétrique des groupements CH_3 et CH_2 ; la bande à 1375 cm^{-1} à la vibration de déformation antisymétrique du groupement CH_3. Il semble que la bande à 1425 cm^{-1} qui ne se trouve pas dans les spectres des alcanes correspondants soit caractéristique des alcoylstannanes. Westermark ([4]) a signalé de son côté une bande similaire vers 1410 cm^{-1} dans les spectres des silanes.

Entre 700 et 1500 cm^{-1}, les spectres de $(C_3H_7)_3SnH$ et de $(C_3H_7)_2SnH_2$, d'une part, et de $(C_4H_9)_3SnH$ et $(C_4H_9)_2SnH_2$, d'autre part, sont identiques.

Dans cette même région, les spectres des monochlorures R_3SnCl diffèrent très peu de ceux des mono- et di-hydrures, mais lorsqu'on passe aux dichlorures, on observe l'apparition d'une bande supplémentaire pour $(C_3H_7)_2SnCl_2$ et de deux bandes supplémentaires pour $(C_4H_9)_2SnCl_2$ ([5]) avec diminution considérable de l'intensité des bandes comprises entre 1250 et 1500 cm^{-1}.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

([1]) C. Kraus et W. Sessions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 2361.

([2]) E. Finholt, C. Bond, E. Wilzbach et I. Schlésinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2695.

([3]) M. Lesbre et I. Sérée de Roch, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1956, p. 754.

([4]) *Acta Chemica Scandin.*, 9, 1955, p. 947.

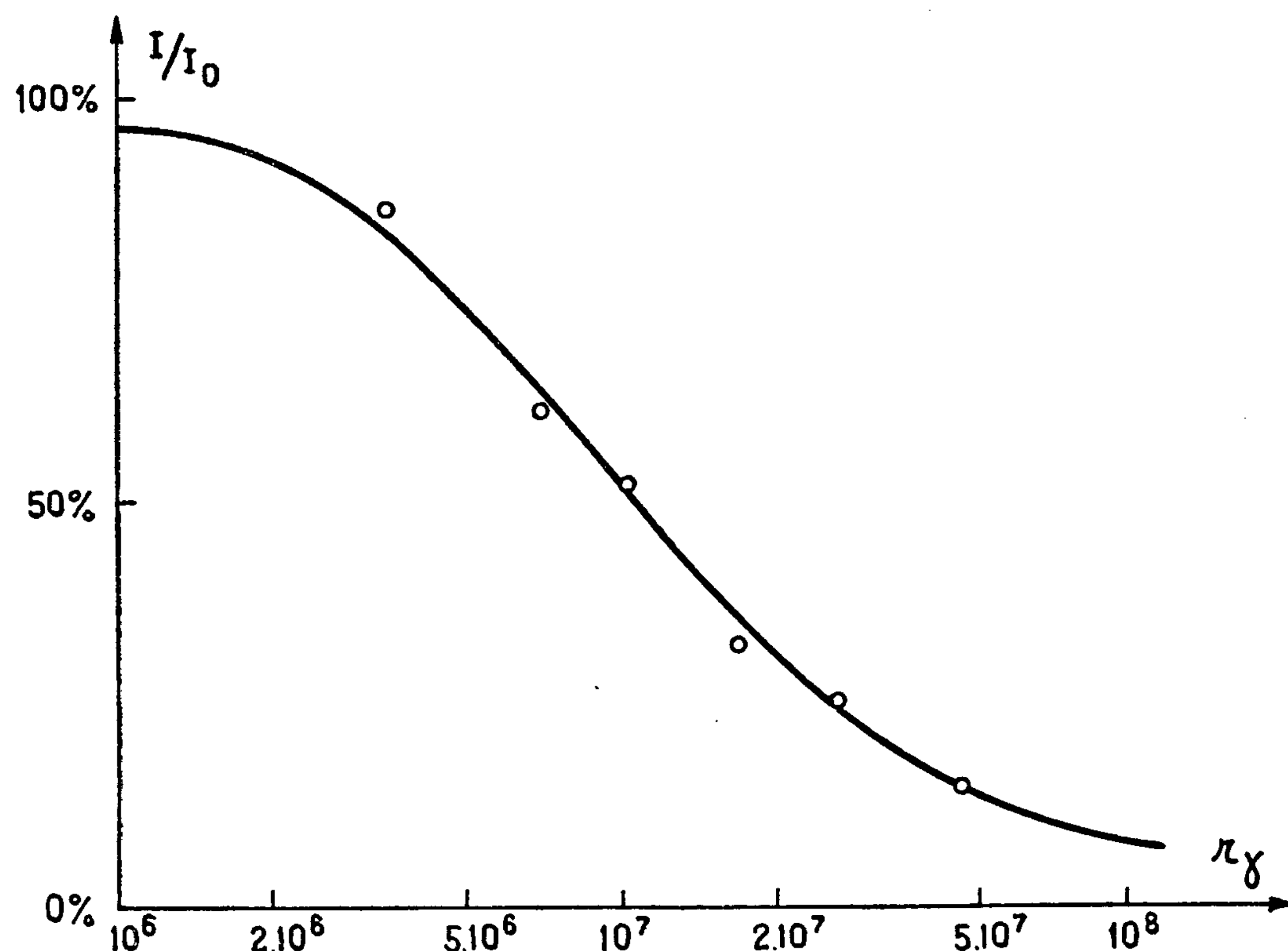
([5]) Ces bandes sont marquées d'une croix sur la figure.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Action du rayonnement du* Co^{60} *sur le γ-hexachlorocyclohexane et considérations sur la radio-sensibilité*. Note (*) de MM. **Jules Duchesne**, **André Monfils** et **Joseph Depireux**, présentée par M. Jean Cabannes.

Récemment, l'action du rayonnement γ du Co^{60} sur le *p*-dichlorobenzène a été étudiée ([1]). Dans le but d'établir une relation entre la structure de la matière et sa radiosensibilité, nous avons porté notre attention sur le γ-hexachlorocyclohexane. Cette substance, dont le spectre a fait l'objet d'une étude séparée ([2]), se différencie en effet essentiellement de la précédente par l'absence des électrons π qui caractérisent tout composé aromatique. Un spectrographe radioélectrique fonctionnant en superréaction a été utilisé.

Une des six raies ([2]), située à 36,379 Mc/s à la température de 293° K,

a été adoptée. La figure 1 montre l'évolution de son intensité relative en fonction de la dose reçue, exprimée en rœntgens selon une échelle logarithmique (échantillons de 3 g). L'allure de la courbe dans sa région centrale montre que la variation d'intensité de la raie est une fonction linéaire du logarithme de la dose. Il est remarquable que cette loi est semblable à celle



qui a été établie dans le cas de l'action d'une impureté sur l'intensité des spectres quadripolaires ([3]). Cette similitude permet de déduire que la concentration des particules nouvelles (ce terme doit être considéré dans un sens très large) induites par le rayonnement est une fonction linéaire de la dose. Il est à noter que, dans le cas actuel, une restauration de l'intensité de la raie paraît se manifester; toutefois, elle est suffisamment lente par rapport à la durée des irradiations pour qu'elle soit sans conséquence appréciable sur la courbe de la figure 1. Ce phénomène sera considéré dans un travail ultérieur. Rappelons que pour diminuer l'intensité relative de la raie du *p*-dichlorobenzène de 20 %, il fallait une dose de 5.10^8 rœntgens ([1]). Or, pour le γ-hexachlorocyclohexane, il faut seulement 4.10^6 rœntgens. Ce rapport de 125 doit être considéré comme une limite inférieure; il pourrait, en fait, être beaucoup plus élevé, car les raies de cette dernière substance sont nettement plus larges que celles de la première et, par conséquent, moins sensibles au rayonnement.

En conclusion, il semble bien que ce soit l'absence des électrons π qui, dans le cas du γ-hexachlorocyclohexane, est une des causes essentielles

de l'accroissement considérable de la radiosensibilité. Les recherches sont actuellement poursuivies dans notre laboratoire.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) J. Duchesne, A. Monfils et J. Garsou, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1969; A. Monfils et J. Duchesne, *Physica* (sous presse).

(2) J. Duchesne, A. Monfils et J. Depireux, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 144.

(3) J. Duchesne et A. Monfils, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1801; A. Monfils et D. Grosjean, *Physica*, 22, 1956, p. 541.

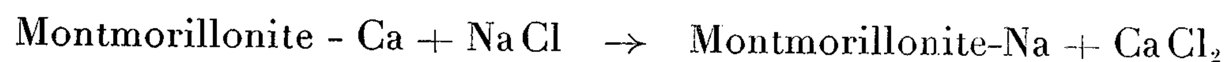
CHIMIE PHYSIQUE. — *Échange de cations par la montmorillonite à température élevée*. Note de MM. **Stanislas Goldsztaub** et **Raymond Wey** présentée par M. Francis Perrin.

On sait qu'à la température ambiante la montmorillonite présente la propriété d'échanger des ions. Nous avons entrepris l'étude de ce phénomène à des températures inférieures et supérieures à 100° C. Comme d'après J. Méring (1), la présence d'eau est indispensable au phénomène d'échange, nous avons été obligés d'opérer sous pression dans un autoclave pour les températures dépassant 100° C.

Pour effectuer simplement ces opérations, il faut pouvoir faire percoler la solution saline à travers l'argile. Cependant ces corps ne se prêtent pas à cette opération car ils sont imperméables aux solutions utilisées, même en couche de quelques millimètres d'épaisseur. Nous avons évité cette difficulté en granulant la montmorillonite. Ces granules sont obtenus en liant des parties égales de montmorillonite de Camp-Berteau et de sable quartzeux lavé avec de faibles quantités d'un conditionneur de sol. Les granules ainsi obtenus présentent une bonne stabilité dans l'eau et ne se désagrègent pas.

En faisant percoler une solution de $CaCl_2$ à travers ces grains on obtient une montmorillonite uniquement saturée par des ions Ca^{2+}. On lave les grains à l'eau distillée jusqu'à ce que le percolat présente une résistivité électrique du même ordre de grandeur que l'eau distillée employée.

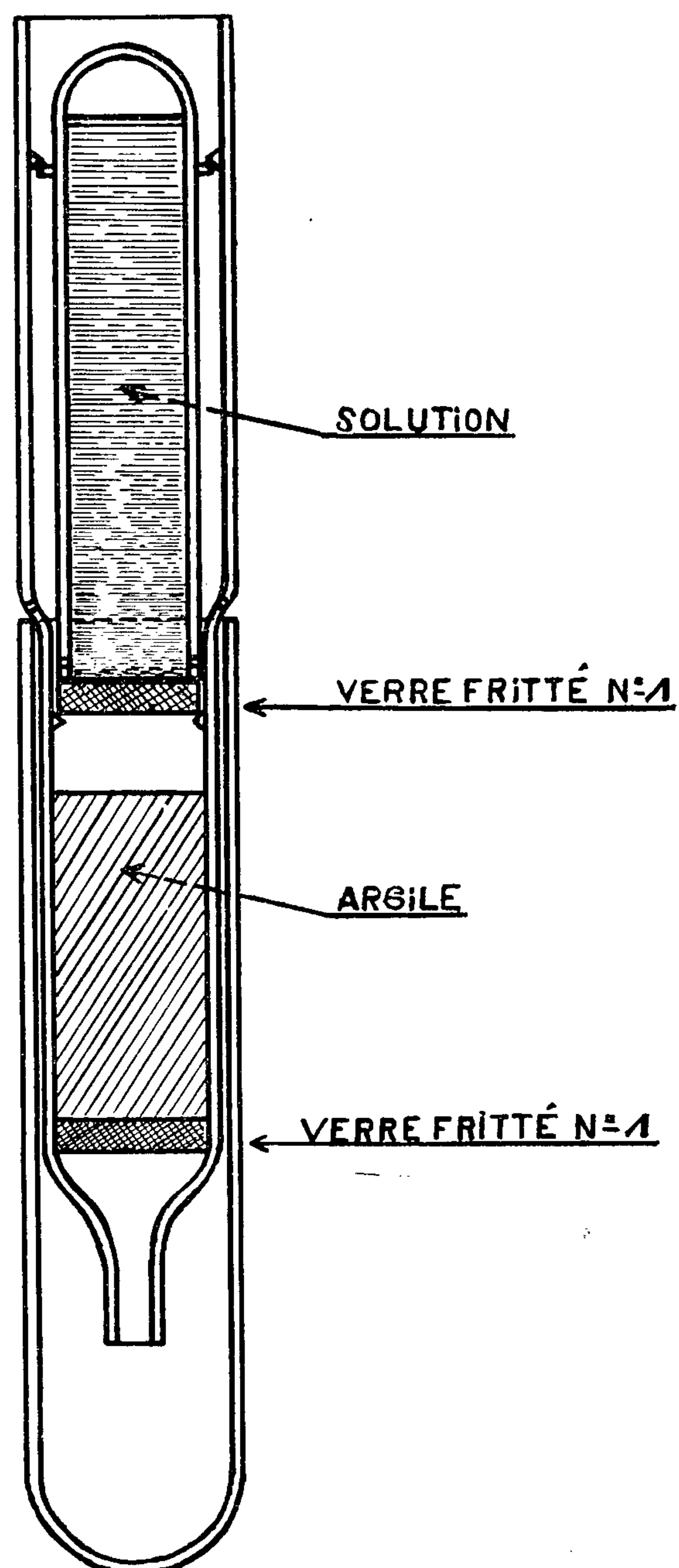
Nous avons procédé alors à l'échange ionique :



$$\text{Montmorillonite-Ca} + NaCl \rightarrow \text{Montmorillonite-Na} + CaCl_2$$

et vérifié que l'échange est normal jusqu'à la température de 100° C. Dans un second cas, nous avons réalisé les expériences dans un autoclave de faible capacité et à des températures variant entre 120 et 280° C en utilisant un montage en verre Pyrex permettant à la solution percolatrice

de s'écouler goutte à goutte sur l'argile après avoir retourné l'autoclave (voir *figure*). Nous avons dosé les ions Ca dans le percolat. La quantité de calcium ainsi déterminée correspond à la proportion de cations échangés.



La quantité échangée à chaud est du même ordre de grandeur que celle échangée à froid. Elle varie d'un essai à l'autre, mais elle dépend beaucoup plus de la vitesse de percolation des solutions à travers les grains que des conditions de température et pression.

Pour être sûr que ces ions Ca^{2+} provenaient bien d'un échange et non d'une hydrolyse de l'argile ou du verre, nous avons procédé en autoclave à des percolations d'eau pure à des températures comprises entre 220 et 250° C. Seules de faibles traces de Ca^{2+} ont pu alors être mises en évidence dans le percolat.

Ces résultats indiquent bien que la montmorillonite échange ses cations même à haute température.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1949, D, p. 218.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La méthode de séparation par diffusion thermique dans les hydrocarbures liquides.* Note (*) de M. **Robert Darmois**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre qu'il est possible de prévoir la longueur d'une colonne de séparation par diffusion thermique, même si les deux corps à séparer sont très différents; les formules utilisées donnent pour les mélanges étudiés des valeurs qui sont en bon accord avec l'expérience.

L'étude de la diffusion thermique a débuté avec Soret (solutions salines) (1). Les procédés de séparation ont été appliqués aux gaz (préparation d'isotopes) (2), (3), (4), (5), (6), (7) et aux liquides non électrolytes (8), (9), (10), (11). Les calculs de longueur des colonnes de séparation supposent que le coefficient de diffusion thermique α et le groupe des constantes $\alpha(\eta/\rho)D$ varient très peu d'un point à l'autre de la colonne, avec la concentration c d'un corps et la température (η, viscosité; D, coefficient de diffusion simple; ρ, masse spécifique).

Mais s'il n'en est pas ainsi (molécules de grandeurs très différentes), il faut calculer les constantes α, η, ρ, D dans des domaines de concentration assez petits, pour pouvoir leur donner une valeur moyenne acceptable, calculer la longueur l de la colonne correspondante, et grouper l'ensemble des résultats obtenus, pour obtenir la longueur totale de la colonne; en portant l en ordonnées et c en abscisses, on peut alors utiliser les courbes obtenues, pour déterminer l en fonction de c.

Calcul de α. — Dougherty et Drickamer (10) ont donné pour α et pour le mélange de deux corps 1 et 2 la valeur

$$(1)\qquad \alpha=\frac{M_1\overline{V}_2+M_2\overline{V}_1}{2(M_1X_1+M_2X_2)}\,\frac{\Delta\overline{U}_2}{\overline{V}_2}-\frac{\Delta\overline{U}_1}{\overline{V}_1}\,\frac{1}{RT};$$

M, masse moléculaire;

$\overline{V}$, volume molaire partiel;

$\Delta\overline{U}$, énergie partielle de transport; X, titre molaire.

Pour simplifier, ils remplacent le rapport $\Delta\overline{U}/V$ par $\Delta U/V$ relatif aux corps purs. Nous avons vérifié expérimentalement qu'on peut le faire et calculé ΔU avec la formule (2) due à Eyring

$$(2)\qquad \Delta U=R\,\frac{\partial \log \eta\nu}{\partial \frac{1}{T}},$$

en mesurant les viscosités des corps purs et de plusieurs mélanges binaires à différentes températures. Nous avons ensuite calculé α.

Calcul de l. — Nous avons utilisé la formule de Furry, Clark et Onsager ([4])

$$l = \mathrm{Log}\,\frac{\dfrac{c_2}{1-c_2}}{\dfrac{c_1}{1-c_1}}\;\frac{g\omega^4}{32\,\dfrac{\alpha\eta}{\rho}\,\mathrm{D}}, \tag{3}$$

où

2ω, écartement des deux tubes;
c_1, c_2, titres molaires d'un corps à chaque extrémité de la colonne;
$g = 981$ C. G. S.

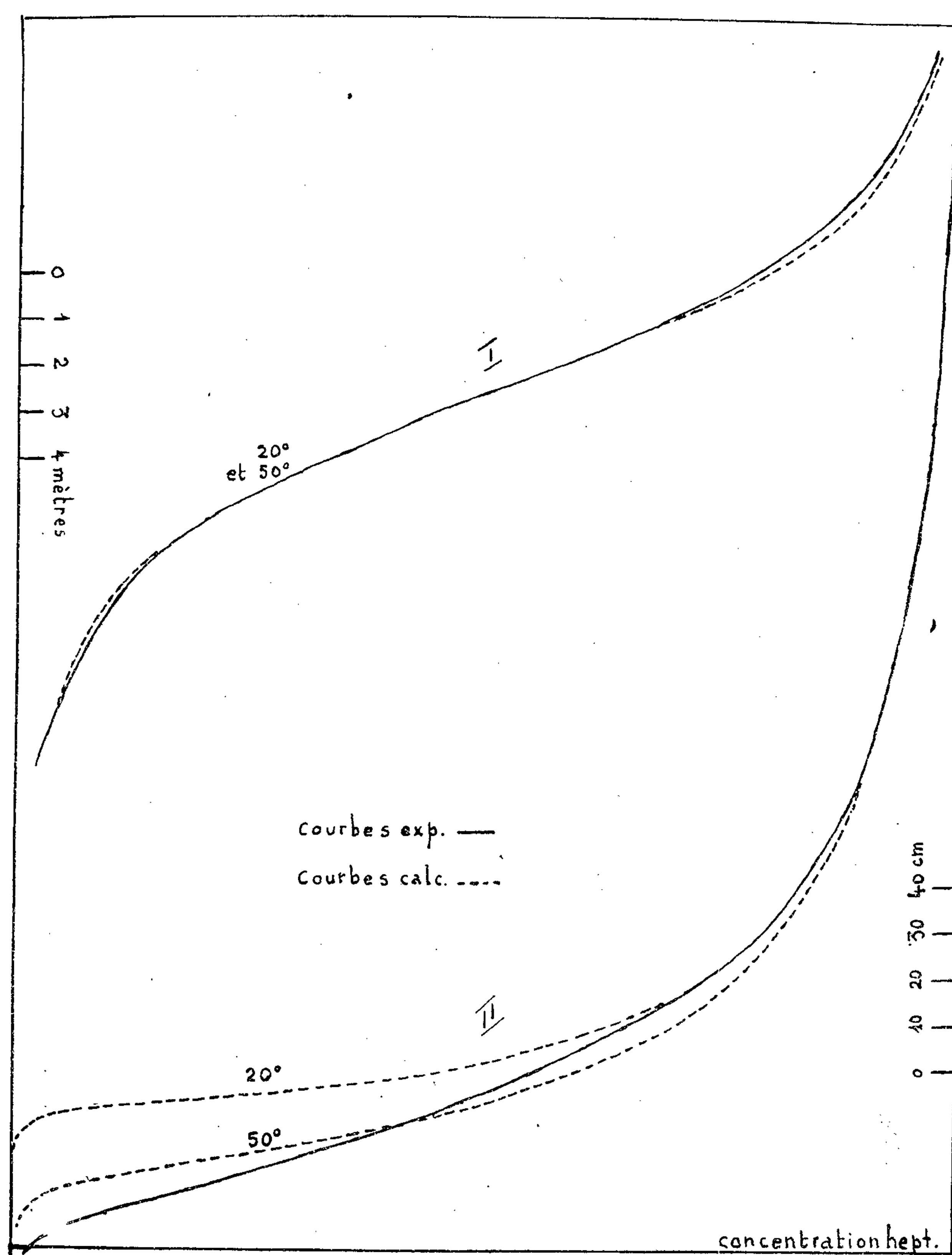
		Tableau I.				Tableau II.							
heptane c_1.	c_2.	A.	$\frac{g\omega^4}{32\mathrm{D}}$.	$\frac{\alpha\eta}{\rho}.10^2$.	l cm à 20° C.	$\frac{\alpha\eta}{\rho}.10^2$.	$\frac{kl}{k}$.	$\frac{g\omega^4}{32\mathrm{D}}$.	l cm à 20° C.	$\frac{\alpha\eta}{\rho}.10^2$.	$\frac{kl}{k}$.	$\frac{g\omega^4}{32\mathrm{D}}$.	l cm à 50° C.
0,5	2	1,580	0,76	0,37	–	224	1,33	2,0	3	158	0,26	1,30	–
2	10	1,690	»	0,37	357	162	0,72	2,0	3,6	54	0,14	»	4,2
10	20	0,805	»	0,38	161	100	0,23	2,0	2,1	32	0,04	»	3,3
20	30	0,535	»	0,38	106	61	0,06	2,0	2	21	–	»	3,3
30	40	0,433	»	0,39	85	38	0,01	2,0	2,3	15	»	»	3,4
40	50	0,407	»	0,39	78	24	»	2,3	3,5	10	»	»	5,4
50	60	0,407	»	0,39	78	15	»	2,0	5,6	8,0	»	»	6,5
60	70	0,433	»	0,39	85	11	»	2,0	7,8	5,6	»	»	10
70	80	0,535	»	0,40	92	7	»	2,0	15,3	4,0	»	»	18
80	90	0,805	»	0,40	161	5	»	2,0	32	3,0	»	»	35
90	98	1,690	»	0,40	320	3,7	»	2,0	90	2,4	»	»	90
98	99	0,690	»	0,40	»	2,9	»	2,0	47,5	»	»	»	»

$$\mathrm{A} = \mathrm{Log}\left(\frac{\dfrac{c_2}{1-c_2}}{\dfrac{c_1}{1-c_1}}\right). \qquad \alpha_{\text{corrigé}} = \frac{\alpha}{1+\dfrac{kl}{k}}. \qquad \text{Huile : } \mathrm{M} = 266, \quad \rho_{20} = 0,867.$$

L'appareillage consiste en une simple colonne du type Clusius-Dickel, de 90 cm de long, avec un anneau d'une largeur moyenne $2\omega = 0,55$ mm (déterminée par la longueur, le diamètre moyen et la contenance de l'espace entre les deux tubes). Les expériences ont été faites avec $\Delta T = 40°$ C (température paroi chaude-température paroi froide) et consistaient à soumettre à la diffusion thermique, jusqu'à équilibre, différents mélanges de concentrations croissantes.

Nous avons d'abord calculé 2ω à partir des valeurs obtenues pour les mélanges heptane-toluène. On trouve 0,56 mm. On peut considérer que l'ensemble des formules (1), (2) et (3) s'applique de façon satisfaisante à ces liquides. Les formules dues à de Groot ([9]) donnent 0,77 mm.

A partir de $2\omega = 0,56$ mm, on a calculé l en faisant varier c de 10 en 10 %. Ce calcul a été fait pour les deux séries heptane-toluène, heptane-huile naphténique (*voir* tableau I et II, *fig* 1 et 2), à 20 et 50° C pour encadrer la tempéra-



ture moyenne du liquide. Les points expérimentaux ont été placés sur les deux courbes calculées :

1° (*fig.* 1) : les courbes expérimentales et calculées coïncident assez bien, cette dernière étant la même à 50 et à 20° C. Elles sont assez peu dissymétriques.

2° (*fig.* 2) : les courbes sont très dissymétriques, car α et η varient beaucoup avec c. Nous avons effectué la correction de diffusion longitudinale donnée par de Groot, importante pour les fortes viscosités. Les courbes calculées à 20 et 50° C sont différentes et encadrent assez bien la courbe expérimentale.

Ces résultats montrent que les courbes obtenues par le calcul doivent suffire à déterminer graphiquement la longueur de colonne nécessaire à la séparation d'un mélange en deux fractions de titres donnés.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) SORET, *Ann. Chim. Phys.*, 22, 1881, p. 293.

(2) G. GUTHRIE, WILSON et SCHOMAKER, *J. Phys. Chem.*, 17, 1949, p. 310.

(3) CLUSIUS et DICKEL, *Naturwissen.*, 27, 1939, p. 148; *Z. Phys. Chem.*, 52, nov. 1942; *Helv. Chem. Acta*, 1950, p. 2134.

(4) FURRY, CLARK et ONSAGER, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1083.

(5) JENSEN, *Angew. Chem.*, 54, 1941, p. 405.

(6) SCHUMACHER, *Helv. Chem. Acta*, 36, 1953, p. 949.

(7) K. CLUSIUS, *Review of programme I. U. P. A. C., Plenary Lectures*, 1953, Uppsala, 1954.

(8) DEBYE, *Ann. Phys.*, 36, 1939, p. 284.

(9) DE GROOT, *Physica*, 9, 1942, p. 801.

(10) DOUGHERTY et DRICKAMER, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 443.

(11) BEGEMAN et P. CRAMER, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1955, p. 202.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la recherche d'une électrosmose hors de tout milieu filtrant.* Note (*) de M. **Luc Henry Collet**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avons récemment montré (1) comment le flux de solvatation qui accompagne toute électrolyse d'une solution doit pouvoir se transformer en flux d'Électrosmose, c'est-à-dire en un déplacement visible de liquide. Dans l'électrolyse habituelle d'une solution en équilibre apparent, les flux partiels de solvatation $\Phi_{\pm}$ se heurtent aux forces de pesanteur et celles-ci, s'opposant à une accumulation de liquide aux électrodes, provoquent un reflux d'équilibre Φ_H.

Le flux de solvatation $\Phi_S = \Sigma\Phi_{\pm}$ étant fixé par les caractéristiques électriques de l'expérience, il faut modifier Φ_H pour qu'apparaisse un flux d'Électrosmose $\Phi_{EO} = \Phi_S - \Phi_H$. Ce résultat peut être aisément atteint en séparant les régions cathodique et anodique par une membrane poreuse. C'est ainsi qu'est apparue l'Électrosmose. La plupart des auteurs, voulant ignorer la solvatation des ions, ont pensé expliquer complètement ce phénomène par l'hypothèse classique de la double-couche. Quelques autres, au contraire, employant de telles membranes pour isoler les flux de solvatation dans l'électrolyse ont cru pouvoir y négliger l'Électrosmose. Ces hypothèses ne sont pas fondées sur l'expérience et résultent d'une analyse insuffisante des phénomènes : la solvatation des ions joue un rôle dans l'Électrosmose et comme on ignore son importance, on ne peut, *a priori*, l'y négliger.

Cependant, l'emploi d'une membrane poreuse pour réduire le reflux hydrodynamique rend le problème hasardeux, les phénomènes de surface, qui peuvent alors devenir prépondérants, n'étant guère accessibles à l'expérience directe ([2]). Il faut donc tenter de faire apparaître un flux d'Électrosmose *hors de tout milieu filtrant*. Nous avons depuis longtemps entrepris de telles expériences dont nous allons résumer les diverses étapes :

1. On n'observe aucun déplacement des ménisques qui limitent la solution dans un tube horizontal pourvu qu'il soit assez gros ([3]). Ceci prouve que la tension superficielle est toujours susceptible de provoquer un reflux *interne* d'équilibre et qu'il faut éviter d'opposer le flux de solvatation aux forces capillaires.

2. On supprimera donc toute surface libre de la solution en effectuant l'électrolyse « en circuit fermé » (*fig.* 1); la branche I seule est conductrice et la branche II offre une faible résistance hydrodynamique. Cela revient à fournir le liquide qui manque à l'une des électrodes par une voie différente de celle qu'empruntent les ions et que parcourt normalement le reflux hydrodynamique. Il est difficile d'obtenir une surface de séparation visible S entre la solution électrolysée (1) et la solution non conductrice (2), dont les tensions superficielles doivent être ajustées. Nous avons constaté : *a*. qu'il fallait obligatoirement utiliser le même solvant pour (1) et (2) (l'eau dans nos expériences); *b*. qu'il n'existe pas de substance colorée, soluble dans l'eau, qui soit rigoureusement non conductrice (en fait, seuls le Raffinose et l'urée semblent convenir, ce qui rend l'expérience fort délicate). Il en résulte que les courants, tant électrique qu'hydrodynamique se partagent entre I et II et les mouvements de S sont difficiles à interpréter.

Une autre méthode, beaucoup mieux définie, que nous exposerons ailleurs, consiste à ne plus modifier le reflux hydrodynamique, mais à observer dans le champ électrique une surface mobile du non-électrolyte qui doit refluer avec le solvant libre, selon notre interprétation de l'électrolyse de Nernst-Washburn ([4]).

3. Mais en fait, le solvant lié n'est libéré qu'à la surface même des électrodes et pour fournir à l'anode, par exemple, le liquide qui y fait défaut, le plus simple est de le soustraire à la cathode où il est simultanément en excès. Si donc les électrodes, fixes l'une par rapport à l'autre, sont parfaitement mobiles, elles doivent se déplacer à la vitesse du flux de solvatation.

Nous avons réalisé cette expérience : deux feuilles de platine (3/100e de millimètre) A et C collées, sur les deux faces d'une lame de mica sont suspendues dans l'eau bidistillée par des fils métalliques très fins. En leur appliquant une tension de 300 V on observe bien une *impulsion* dirigée

de C vers A. L'expérience est peu sensible car la moindre force de rappel provoque un reflux d'équilibre interne. Nous l'avons modifiée en accrochant le porte-électrode sous un radeau de mica (*fig.* 2); le courant est amené par deux fils fins (1/10e de millimètre) de platine recuit qui plongent dans deux rigoles parallèles, normales à A/C, contenant une solution Cl K, 1 M et deux électrodes fixes reliées au générateur. On obtient alors *un déplacement continu des électrodes dans le sens du flux de solvatation.*

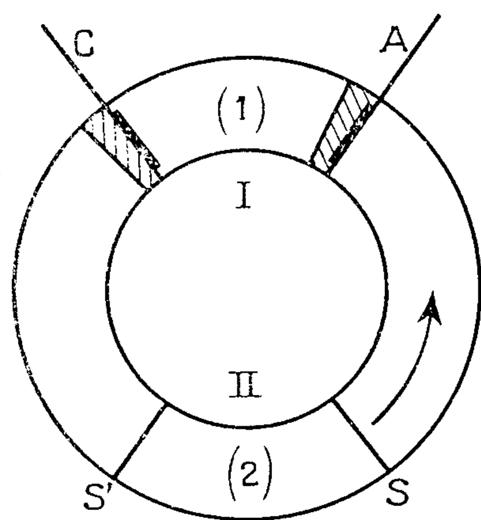
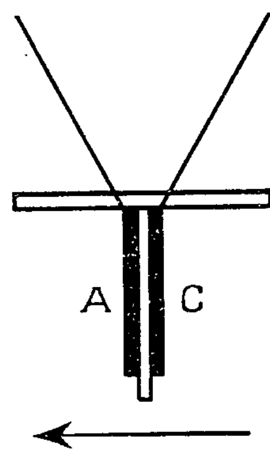


Fig. 1



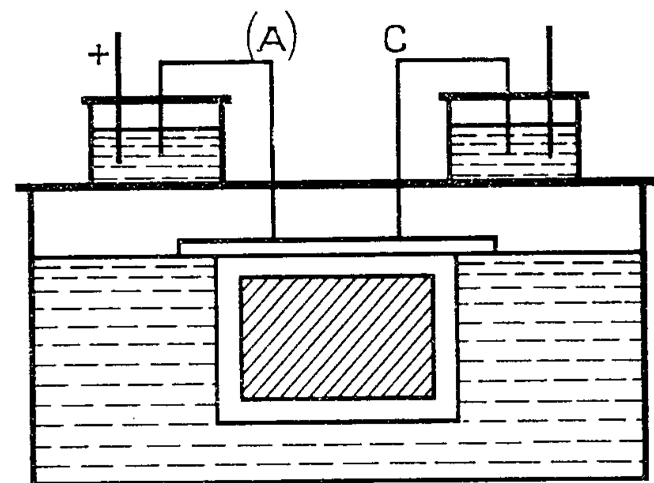


Fig. 2

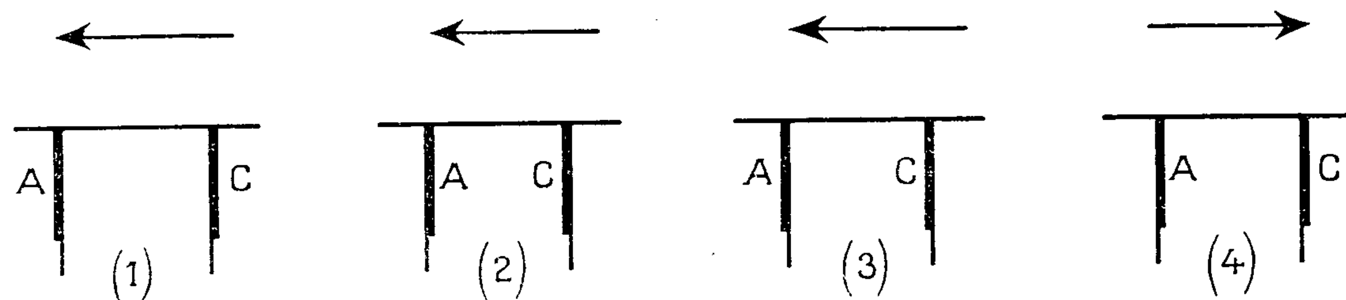


Fig. 3

Les phénomènes susceptibles de déplacer les électrodes sont nombreux : courants d'air et de solution (dont l'élimination est classique); forces capillaires (le radeau doit être placé loin des parois du bassin et rester immobile en l'absence de courant); attractions électrostatiques (elles semblent annulées si les électrodes mobiles sont fixées l'une par rapport à l'autre); diffusion des produits de l'électrolyse (ils ont toujours tendance à repousser l'électrode); impact des ions (quelqu'en soit le processus il sera encore de même sens aux deux électrodes); électrophorèse du mica (on vérifie qu'elle n'intervient pas de façon sensible en répétant les expériences sans mica au contact de la solution). Finalement, seul le flux d'hydratation doit avoir un effet opposé à l'anode et à la cathode et par là même être discernable de ceux des phénomènes parasites qui ne peuvent être éliminés.

L'expérience précédente peut être mieux définie en éloignant l'une de l'autre les deux électrodes. Le montage permet en outre diverses combinaisons (*fig.* 3) dont le sens des déplacements, indiqué par la flèche, nous conduit aux remarques suivantes : (1) est en bon accord avec l'expérience initiale; (3) et (4) sont en fait identiques mais montrent que la position intérieure ou extérieure de l'électrode est secondaire; (2), qui est nettement en désaccord avec (1), n'est pas facile à interpréter. Notons enfin que les vitesses (3) et (4), sensiblement égales, sont supérieures aux vitesses (1) et (2) qui sont d'ailleurs très voisines. Ces résultats s'accordent mal avec la seule hypothèse d'un flux d'hydratation.

Une première étude expérimentale, rendue difficile par la présence des fils de contacts qui se collent fréquemment sur les parois des rigoles conductrices, semble montrer que :

1. *La vitesse de migration des électrodes est*, toutes choses égales, *proportionnelle au courant électrique;*

2. *Qu'elle décroît très rapidement lorsque la concentration de la solution augmente* (exemple : eau bidistillée, $i = 2$ mA, $v = 3$ mm/s; solution $ClH\,10^{-4}\,N$, $i = 40$ mA, $v = 1$ mm/s).

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2 350.

(2) De plus, nous avons observé (Diplôme, Paris, 1950) que l'emploi de membrane poreuses en électrolyse donne lieu à des phénomènes complexes et *peu reproductibles;* les expériences nouvelles (chap. I) de même qu'une partie des anomalies du courant (chap. II), peuvent être expliquées par les variations de la concentration, *d'ailleurs inconnue*, dans la membrane.

(3) *Loc. cit.*, p. 58.

(4) *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 456.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'utilisation des N-diéthylamino-hydroxypropyl-celluloses comme échangeurs anioniques.* Note de MM. **Georges Champetier, Eric Kelecsenyi-Dumesnil, Gilles Montegudet** et **Jean Petit**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les N-diéthylamino-hydroxypropyl-celluloses sont des échangeurs anioniques de basicité moyenne, dont la capacité et la vitesse d'échange sont élevées quand elles ont un degré de substitution en fonctions aminées suffisamment grand.

L'utilisation des dérivés cellulosiques comme échangeurs d'ions a été proposée par divers chercheurs (1), (2). Ces substances, lorsqu'elles sont incomplètement substituées, présentent l'avantage, outre leur structure fibreuse qui leur confère une grande surface d'échange, de conserver des

fonctions hydroxyle leur assurant une bonne perméabilité à l'eau, même lorsque l'échangeur comporte des fonctions actives peu ionisées. En particulier, les phosphates acides de cellulose ont donné de bons résultats comme échangeurs cationiques. Les dérivés cellulosiques offrent encore l'intérêt de pouvoir être employés sous forme de bandes de tissu pour la réalisation d'opérations en continu ([3]) ou de papiers pour l'analyse chromatographique ([4]).

Cependant, généralement, les capacités d'échange des dérivés cellulosiques ([2]) sont plus faibles que celles des résines échangeuses d'ions couramment mises en œuvre dans la pratique. De plus, les capacités des échangeurs anioniques cellulosiques proposés diminuent au cours des cycles d'échanges ([5]).

Dans une Note précédente ([6]) a été décrite l'obtention d'un dérivé cellulosique pouvant avoir un degré de substitution élevé, portant un groupement amine tertiaire aliphatique : la N-diéthylamino hydroxypropyl-cellulose. Cette substance possède d'intéressantes propriétés d'échangeur d'ions.

La N-diéthylamino-hydroxypropyl-cellulose insoluble dans l'eau, les solutions aqueuses et les solvants organiques courants, est un échangeur anionique de basicité moyenne, comportant un seul type de fonctions basiques et présentant, si son degré de substitution est suffisamment grand, d'excellentes propriétés de gonflement et de vitesse d'échanges.

La capacité d'échange, mesurée en nombre de milliéquivalents d'ions fixés par gramme d'échangeur (méquiv/g) est très proche de la capacité théorique déduite du degré de substitution, elle se compare très favorablement à celle des résines anioniques courantes et elle reste très constante au cours des opérations successives.

On obtient ainsi les valeurs suivantes pour différentes aminocelluloses (sous forme amine libre) en équilibre avec une solution aqueuse normale de chlorure de potassium à pH 4,5.

		Capacité	
N %.	degré de substitution.	théorique (méquiv/g).	mesurée (méquiv/g).
1,79	0,24	1,28	1,27
3,02	0,48	2,15	2,1
6,3	1,74	4,5	4,4

Il est possible de préparer un dérivé échangeur d'anions de plus forte basicité en transformant les groupes amine tertiaire en groupes ammonium quaternaire par chauffage au reflux de l'aminocellulose pendant 2 h avec une solution à 10 % d'iodure d'éthyle dans l'alcool absolu. L'iodure d'ammonium quaternaire ainsi obtenu à partir de l'aminocellulose à 6,3 %

d'azote, traité par une solution aqueuse de nitrate de potassium normale puis de soude normale, est transformé en hydroxyde d'ammonium quaternaire capable de libérer de la potasse (1,8 méquiv/g) par échange avec une solution aqueuse de chlorure de potassium normale. Le domaine d'utilisation de ces échangeurs anioniques se trouve ainsi notablement accru.

(1) CRAIG, *Ann. New York Acad. Sc.*, 57, 1953, p. 72.
(2) C. L. HOPPFAUIR et J. D. GUTHRIE, *Text. Res. J.*, 20, 1950, p. 617.
(3) C. H. MUENDEL et W. A. SELKE, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1955, p. 374.
(4) N. F. KEMBER et R. A. WELLS, *Nature*, 175, 1955, p. 512.
(5) G. L. DRAKE et J. D. GUTHRIE, *U. S. P.* 2.656.241, 1953.
(6) G. CHAMPETIER, G. MONTEGUDET et J. PETIT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1896.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Remarques sur l'approximation des intégrales à trois centres par la formule de Mulliken à propos d'un calcul des orbitales self-consistentes de la molécule de diborane.* Note (*) de Mlle **HÉLÈNE BRION**, présentée par M. Louis de Broglie.

Parmi toutes les formules d'approximation des intégrales à trois et quatre centres, celle de Mulliken (1) est la plus facile à utiliser. Rüdenberg (2) en a donné la justification suivante : on peut dans une distribution de charge $\chi_{i,a}(1)\chi_{j,b}(1)$ remplacer une des fonctions $\chi_{i,a}$ centrée en a par son développement dans le système complet des fonctions $\chi_{1,b}, \ldots, \chi_{i,b}, \chi_{j,b}, \ldots$ de l'autre centre b. L'approximation de Mulliken revient à ne garder qu'un seul terme du développement, à faire de même pour la fonction $\chi_{j,b}$ et à faire une moyenne de ces deux approximations. Le problème est de savoir quel est le terme qu'il convient de garder. Dans le cas où les deux fonctions sont identiques, il semble normal d'écrire :

$$\chi_{i,a} \sim S_{\chi_{i,a};\,\chi_{i,b}}\chi_{i,b}, \qquad \text{où} \quad S_{\chi_{i,a};\,\chi_{i,b}} = \int \chi_{i,a}(1)\,\chi_{i,b}(1)\,d\tau_1,$$

d'où

$$(1) \qquad \chi_{i,a}(1)\,\chi_{i,b}(1) \sim \frac{1}{2} S_{\chi_{i,a};\,\chi_{i,b}}(\chi_{i,a}(1)\,\chi_{i,a}(1) + \chi_{i,b}(1)\,\chi_{i,b}(1)).$$

C'est l'approximation de Mulliken usuelle.

Lorsque les fonctions sont différentes, on peut, suivant le terme que l'on conserve, écrire :
soit comme on le fait d'ordinaire :

$$(2) \qquad \chi_{i,a}(1)\,\chi_{j,b}(1) \sim \frac{1}{2} S_{\chi_{i,a};\,\chi_{j,b}}(\chi_{i,a}(1)\,\chi_{i,a}(1) + \chi_{j,b}(1)\,\chi_{j,b}(1)),$$

soit comme le propose Rüdenberg (2) :

$$(3) \qquad \chi_{i,a}(1)\,\chi_{j,b}(1) \sim \frac{1}{2} (S_{\chi_{i,a};\,\chi_{i,b}}\,\chi_{i,b}\,\chi_{j,b} + S_{\chi_{j,a};\,\chi_{j,b}}\,\chi_{i,a}\,\chi_{j,a}).$$

Dans le cas d'une distribution de charge faisant intervenir deux fonctions dont le recouvrement est nul (par exemple $2s_a 2p\pi_b$), la formule (2) donne une valeur nulle, tandis que l'approximation (3) semble donner des résultats plus plausibles.

De plus, le fait de ne garder qu'un seul terme entraîne que la valeur des intégrales diffère suivant la manière dont on fait le calcul : ainsi dans un problème faisant intervenir deux orbitales orthonormées $\chi_{1,a}$ et $\chi_{2,a}$ centrées en a, on peut également avoir à considérer des orbitales φ_i liées aux χ_i par les formules :

$$\chi_{1,a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1,a} + \varphi_{2,a}),$$

$$\chi_{2,a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{1,a} - \varphi_{2,a}).$$

La valeur d'une intégrale comportant une distribution $\chi_{i,a}\chi_{j,b}$ ne sera pas invariante suivant que l'on applique la formule de Mulliken usuelle (2) soit directement aux orbitales χ_i, soit aux orbitales φ_i composantes. Mais elle le serait dans ce cas particulier si l'on gardait dans le développement de chaque fonction à la fois les deux termes faisant intervenir les deux fonctions de chaque centre.

D'une manière générale, il semble que l'on pourrait conserver plusieurs termes dans le développement, par exemple ceux faisant intervenir les orbitales de même énergie d'un des atomes. Il reste à voir si cela conduirait à une réelle amélioration de la valeur des intégrales : on peut, pour le voir, se référer dans chaque cas particulier à l'approximation des intégrales à deux centres par l'un ou l'autre procédé. Mais il faut noter que ce critère n'est pas toujours satisfaisant; par exemple les erreurs commises en calculant d'une part une intégrale à trois centres, d'autre part les deux intégrales d'échange bâties sur les distributions de charge correspondantes, par l'approximation de Mulliken peuvent être de signe contraire ([3]) et ainsi une correction du genre de celle proposée par Ellison ([4]) semble difficilement généralisable.

Nous allons montrer sur un exemple comment de petites modifications de l'approximation de Mulliken comme celles suggérées ici peuvent avoir de profondes répercussions sur les résultats.

Dans un calcul des orbitales (méthode des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques) self-consistentes de la molécule de diborane envisagée comme un problème à quatre électrons (ceux des ponts hydrogène) et à six orbitales (une orbitale hybride sp^2 et une orbitale π par atome de bore, une orbitale $1s$ par atome d'hydrogène), si l'on utilise pour les intégrales monoélectroniques à trois centres l'approximation de Mulliken usuelle et si l'on prend comme orbitales de base les fonctions $2s$ et $2pz$, on trouve pour l'énergie de cœur de l'orbitale

moléculaire de symétrie B_{1u} : $\varepsilon^c = -45$ eV avec un Z effectif pour le bore égal à 2,6 ([5]) : la configuration fondamentale est $(A_{1g})^2 (B_{3u})^2$. Si l'on prend un Z légèrement différent égal à 2,4, le niveau a la valeur — 50 eV : la configuration la plus basse est maintenant une configuration monoexcitée ce qui est quelque peu surprenant. Si maintenant on calcule les intégrales à trois centres en prenant comme fonctions de base les fonctions hybrides sp^2 (ce qui est presque équivalent à garder deux termes du développement faisant intervenir les deux fonctions $2s$ et $2pz$), ce niveau, considérablement modifié, vaut — 32 eV pour $Z = 2,4$ et — 31 eV pour $Z = 2,6$. Laconfiguration $(A_{1g})^2 (B_{3u})^2$ reste la plus basse quelle que soit la valeur de Z ce qui paraît plus raisonnable.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

([1]) *J. Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 521.

([2]) *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1433.

([3]) Comparer par exemple tables VI et VIII de R. S. BARKER, H. EYRING, C. J. THORNE et D. A. BAKER, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 699.

([4]) *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 2358.

([5]) W. C. HAMILTON, Communication privée et *Proc. Roy. Soc.*, A, 235, 1956, p. 395.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Applications de la méthode des polygones* ([1]), ([2]). Note (*) de M. **ISAAC SAMUEL**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Les configurations.* — Considérons un déterminant symétrique à éléments diagonaux égaux. Soit y la valeur commune de ces éléments. Nous supposons, en plus, que la figure représentative admette des axes de symétrie et que les valeurs numériques des éléments non diagonaux représentés par des segments symétriques soient égales.

Le calcul de l'expression d'un tel déterminant Δ_1 d'ordre n se fait facilement par décomposition en un produit de déterminants d'ordre inférieur. Mais si l'on modifie la valeur numérique d'un ou plusieurs éléments de Δ_1, on obtient un déterminant Δ_2 dont le calcul est bien plus compliqué.

Nous proposons une méthode permettant de repérer dans l'expression de Δ_1 les termes contenant un ou plusieurs éléments diagonaux déterminés permettant le passage immédiat de l'expression de Δ_1 à celle de Δ_2.

Un terme de l'expression de Δ_1 est de la forme Ky^s, K étant représenté graphiquement par un ensemble de polygones occupant $n - s$ sommets, y^s est représenté par les s sommets libres. Nous appellerons configuration l'ensemble de ces s sommets.

Deux configurations sont dites égales lorsqu'elles dérivent l'une de l'autre par l'une des opérations du groupe de symétrie de la figure représentative du

déterminant. Un ensemble de configurations égales forme un groupe et nous conviendrons de représenter toutes les configurations égales du groupe par l'une quelconque d'entre elles.

L'intérêt de cette classification ressort des deux remarques suivantes :

1° Dans le cas des déterminants compliqués, le nombre de groupes est bien inférieur au nombre de termes du déterminant. Ainsi, dans un cas que nous avons traité, le nombre de termes était de 120 724 tandis que le nombre de groupes n'était que de 240.

2° La simple vue de la configuration permet de déterminer la somme des termes du groupe.

a. contenant un élément diagonal déterminé;

b. contenant simultanément plusieurs éléments diagonaux déterminés.

Considérons, par exemple, le déterminant correspondant à la formule du naphtalène représenté par la figure 1.

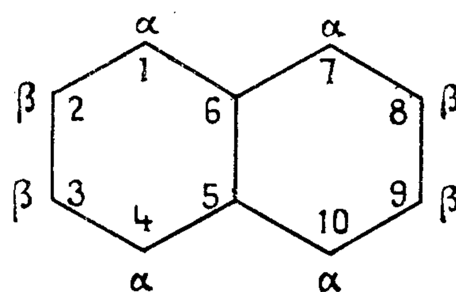


Fig. 1.

Cherchons à calculer la somme des termes contenant y_1, l'élément diagonal d'indice 1 faisant partie de la famille des sommets α. Une configuration déterminée contient m sommets α et représente l'expression $y^s \Sigma k$. La somme des termes représentés par la configuration et qui contiennent y_1 est évidemment $(m/4) y^s \Sigma k$.

De même, si nous nous proposons de calculer la somme des termes contenant $y_1 y_2$, nous n'avons qu'à compter le nombre m' des sommets α se trouvant en position ortho par rapport à un sommet β. L'expression cherchée est $(m'/4) y^s \Sigma k$.

2. *Matrices carrées hermitiennes à polynomes caractéristiques indépendants des arguments des éléments.* — Les conditions établies dans une Note précédente [2] nous ont amené à conclure que si leur application était facile dans le cas des polynomes caractéristiques usuels de la chimie théorique, elle devenait rapidement inutilisable dans des cas plus compliqués.

Complétant cette Note [2], nous avons démontré le théorème suivant :

Théorème. — *Pour que la somme des arguments des éléments représentés par les côtés d'un polygone quelconque soit égale à $2k\pi$, il faut et il suffit que la somme des arguments des éléments représentés par les côtés d'un triangle quelconque dont un sommet est fixe soit égale à $2k\pi$.*

Démonstration. — Considérons le polygone ABCDE (*fig.* 2). Chaque segment est affecté d'une flèche précisant le sens de parcours et d'une lettre

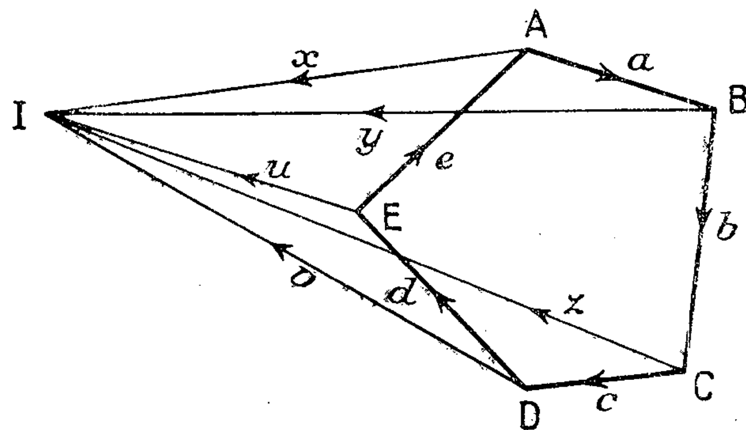


Fig. 2.

minuscule qui est l'argument de l'élément qu'il représente. Soit I un sommet de la figure représentant le déterminant. Notre hypothèse est exprimée par les relations

$$a+y-x=2k\,\pi,$$
$$b+z-y=2k'\,\pi,$$
$$c+v-z=2k''\,\pi,$$
$$d+u-v=2k'''\pi,$$
$$e+x-u=2k^{\text{IV}}\pi.$$

L'addition nous donne la relation

$$a+b+c+d+e=2(k+k'+k''+k'''+k^{\text{IV}})\,\pi.$$

Réciproquement, si désignant par φ l'argument d'un élément on a pour un polygone quelconque $\Sigma\varphi=2k\pi$ cette condition est réalisée, en particulier pour tout triangle de sommet I.

Intérêt du théorème. — D'après notre travail précédent ([2]) la condition à réaliser pour que le polynome caractéristique de la matrice hermitienne soit indépendant des arguments des éléments était la suivante : la somme des arguments des éléments d'un polygone quelconque doit être égale à $2k\pi$. Dans le cas d'une matrice complète du sixième ordre, le nombre de polygones est de 197, le nombre de triangles dont un est fixe est $(n-1)(n-2)/2$ (n étant l'ordre de la matrice), soit 10 pour la matrice du sixième ordre.

Le théorème entraîne donc une diminution appréciable du nombre maximum des conditions à réaliser.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

([1]) I. Samuel, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1236.

([2]) R. Gouarné et I. Samuel, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 808.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur l'approximation de Pariser et Parr.*
Note (*) de M. **Federico Peradejordi**, présentée par M. Louis de Broglie.

On indique comment les orbitales de Löwdin peuvent intervenir dans la méthode de Pariser et Parr telle qu'elle a été développée à l'origine.

La méthode de Pariser et Parr ([1]) pour le calcul des propriétés électroniques des molécules a eu comme point de départ un procédé qui permet de reproduire pour l'éthylène et le benzène les niveaux énergétiques obtenus par la théorie non-empirique. Ce procédé consiste à reformuler la théorie en supposant les orbitales atomiques orthogonales et en négligeant toutes les intégrales autres que les intégrales coulombiennes. On modifie ensuite les valeurs des intégrales restantes, ce qui conduit à un meilleur accord avec l'expérience.

Une autre méthode possible consiste à utiliser des orbitales orthogonales par construction comme les orbitales de Löwdin ([2]) ou les orbitales localisées de l'état standard excité ([3]), ce qui permet de développer une théorie cohérente qui pourrait être la justification ([3]), ([4]) de méthodes empiriques comme celle de Pople ([5]).

Nous voulons montrer ici que même la théorie de Pariser et Parr dans sa formulation originale peut être interprétée comme utilisant des orbitales de Löwdin et que cela est encore vrai si le procédé utilisé pour l'éthylène et le benzène est étendu à d'autres hydrocarbures conjugués possédant une symétrie moindre.

Soit à reproduire les niveaux énergétiques d'une molécule obtenus en utilisant des orbitales moléculaires, combinaisons linéaires d'orbitales atomiques non orthogonales :

$$\Phi_j = \sum_k c_{jk} \chi_k. \tag{1}$$

Le procédé suivant va être utilisé : les orbitales atomiques étant maintenant considérées comme orthogonales, les orbitales Φ_j sont renormalisées en remplaçant chaque coefficient c_{jk} par $c'_{jk} = c_{jk}\left(\sum_k c_{jk}^2\right)^{-(1/2)}$. Deux cas seront considérés ici :

1° Lorsque la symétrie détermine les orbitales moléculaires (ce qui est le cas pour l'éthylène et le benzène) les coefficients c'_{jk} sont ceux utilisés par Pariser et Parr et il est facile de montrer qu'ils coïncident avec ceux que l'on obtiendrait en développant les orbitales (1) en combinaisons linéaires d'orbitales de Löwdin.

2° Supposons maintenant que les coefficients c_{jk} doivent être déterminés en

résolvant une équation

$$H\Phi_j = \varepsilon_j \Phi_j.$$

Si les matrices H d'élément $H_{kl} = \int \chi_k^\star H \chi_l \, d\tau$ et S d'élément $S_{kl} = \int \chi_k^\star \chi_l \, d\tau$ commutent, les coefficients c'_{jk} définis ci-dessus sont ceux du développement des Φ_j en orbitales de Löwdin (2). Pour les hydrocarbures conjugués, les éléments H_{kl} et S_{kl} de la méthode du champ self-consistent sont à peu près proportionnels (6), ce qui est un cas de commutation (7). En conséquence, les c'_{jk} doivent être encore à peu près ceux du développement des Φ_j en orbitales de Löwdin.

Par exemple, en développant les orbitales moléculaires self-consistentes Φ_1 et Φ_2 déterminées par Parr et Mulliken (8) pour l'état fondamental du transbutadiène en fonction des orbitales de Löwdin appropriées à cette molécule, on obtient :

$$\Phi_1 = 0,421(\bar\chi_a + \bar\chi_d) + 0,569(\bar\chi_b + \bar\chi_c)$$
$$\Phi_2 = 0,559(\bar\chi_a - \bar\chi_d) + 0,433(\bar\chi_b - \chi_c),$$

alors que la renormalisation de ces orbitales conduit à :

$$\Phi'_1 = 0,426(\chi'_a + \chi'_d) + 0,564(\chi'_b + \chi'_c),$$
$$\Phi'_2 = 0,544(\chi'_a - \chi'_d) + 0,452(\chi'_b - \chi'_c).$$

Dans ces développements a, b, c, d désignent respectivement les quatre atomes de carbone du transbutadiène, les $\bar\chi$ sont des orbitales de Löwdin centrées sur ces atomes et les χ' les orbitales atomiques qu'on suppose orthogonales. On voit qu'il est assez naturel d'identifier les $\bar\chi$ et les χ'. Par ailleurs, les orbitales de Löwdin rendent à peu près nulles les intégrales comportant un échange (4) et conduisent pour les intégrales coulombiennes, comme le montre un calcul élémentaire, à des valeurs qui ne sont pas très différentes de celles qu'on obtient en utilisant les orbitales atomiques.

Ces circonstances permettent de reproduire approximativement la valeur non-empirique de l'énergie de répulsion électronique. En ce qui concerne les énergies de cœur, les valeurs choisies par Pariser et Parr pour les quantités $\beta'^c_{kl} = \int \chi'^\star_k H^c \chi'_c \, d\tau$ sont du même ordre de grandeur que les quantités non-empiriques :

$$\gamma^c_{kl} = \beta^c_{kl} - \frac{1}{2} S_{kl}(\alpha^c_k + \alpha^c_l) \left(\text{avec } \alpha^c_k = \int \chi^\star_k H^c \chi_k \, d\tau\right).$$

Cela s'explique si l'on calcule la quantité β'^c_{kl} en explicitant les orbitales χ'_k et χ'_l. On a :

$$\beta'^c_{kl} = \int \left(\chi^\star_k - \frac{1}{2}\sum_m S_{km}\chi^\star_m + \ldots\right) H^c \left(\chi_l - \frac{1}{2}\sum_n S_{ln}\chi_n \, d\tau + \ldots\right) d\tau = \gamma^c_{kl},$$

si l'on ne conserve dans cette formule que les intégrales entre atomes voisins.

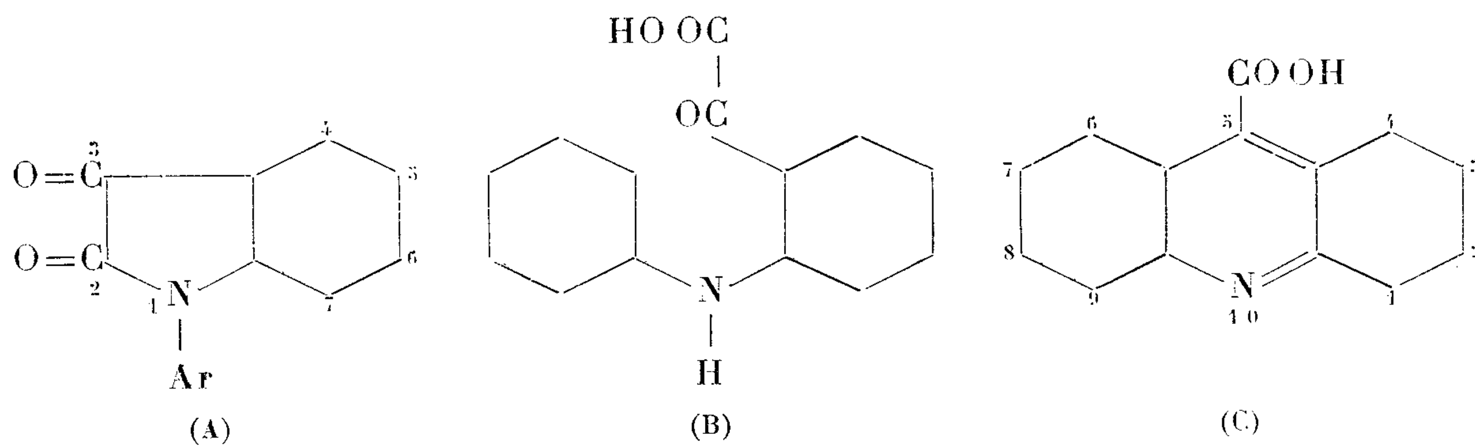
On peut enfin remarquer que les coefficients c'_{jk} intervenant dans les orbitales Φ_1 et Φ_2 du transbutadiène sont très proches de ceux obtenus, soit par Hückel, soit par Pople ([5]), ce qui permet de penser que les ordres de liaison et charges obtenus pour les hydrocarbures conjugués soit par la théorie non-empirique avec pour ces quantités les définitions de Löwdin ([2]), soit par les théories empiriques utilisant des orbitales « atomiques » orthogonales, ne devraient pas, en général, être très différents.

(*) Séance du 9 juillet 1956.
([1]) *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466, 767.
([2]) *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 365.
([3]) G. G. Hall, *Trans. Far. Soc.*, 50, 1954, p. 773.
([4]) R. McWeeny, *Quat. Report Progress, Solid State and Molecular Theory Group*, M. I. T., janvier 1954.
([5]) *Trans. Far. Soc.*, 49, 1953, p. 1375.
([6]) R. S. Mulliken, *J. de Chim. Phys.*, 46, 1949, p. 677.
([7]) B. H. Chirgwin et C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc.*, 201 A, 1950, p. 196.
([8]) *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1338.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acides benzacridine-mésocarboniques.*
Note (*) de M. André Martinet, transmise par M. Marcel Delépine.

Les N-aryl-β-naphtisatines ou aryl-1 benzo-4.5 isatines chauffées avec une solution alcaline conduisent aux acides benzo-3.4 acridine carboniques-5. Ceux-ci se décarboxylent facilement pour donner les benzacridines correspondantes.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons indiqué une méthode commode de préparation des N-aryl-β-naphtisatines. Or, R. Stollé ([2]) a montré qu'une isatine N-arylée (A), soumise à l'action d'une solution alcaline, donne non seulement le produit de décyclisation correspondant : l'acide isatique (B), mais également dans certains cas l'acide acridine-carbonique-5 (C).



Nous avons appliqué cette réaction aux cinq N-aryl-β-naphtisatines, dont les groupes aryles sont respectivement : *p*-, *m*-, et *o*-tolyl, *m*-xylyl (2.4) et *p*-xylyl (2.5).

Les isatines sont dissoutes dans une lessive de soude à 10 %, puis chauffées plus ou moins longtemps à l'ébullition. Les acides acridine-mésocarboniques sont alors précipités par acidulation et recristallisés dans l'acide acétique. On a pu ainsi obtenir les acides suivants :

Benzo-3.4 méthyl-7 acridine carbonique-5. Temps d'ébullition nécessaire pour obtenir le meilleur rendement : 1 h 30. Rendement : 90 %, poudre cristalline jaune serin, peu soluble dans les solvants habituels. Commence à se décomposer nettement en se décarboxylant vers 310°, F > 355°.

Benzo-3.4 méthyl-6 acridine carbonique-5 ou benzo-3.4 méthyl-8 acridine carbonique-5. Temps d'ébullition : 3 h. Rendement : 65 %, poudre cristalline jaune soufre, peu soluble dans les solvants usuels. Commence à se décomposer nettement en se décarboxylant vers 310°, F > 355°.

Benzo-3.4 méthyl-9 acridine carbonique-5. Temps d'ébullition : 1 h 30. Rendement : 90 %, poudre cristalline jaune serin, un peu plus soluble que les précédents dans les solvants usuels. Commence à se décomposer nettement en se décarboxylant vers 290°. F 330-335° (déc.).

Benzo-3.4 diméthyl-7.9 acridine carbonique-5. Temps d'ébullition : 3 h. Rendement : 80 %, poudre cristalline jaune d'or, peu soluble dans les solvants usuels. Commence à se décomposer nettement en se décarboxylant vers 270°. F 315-320° (déc.).

Benzo-3.4 diméthyl-6.9 acridine carbonique-5. Temps d'ébullition : 14 h. Rendement : 30 %, poudre cristalline jaune orangé, un peu plus soluble dans les solvants usuels. Commence à se décomposer nettement en se décarboxylant vers 190°. F 210-215° (déc.).

Tous ces acides possèdent en solution alcoolique ou acide acétique cristallisable une faible fluorescence.

Les acides benzacridine-mésocarboniques, que nous avons préparés, se décarboxylent par simple chauffage, mais la réaction est grandement facilitée, si l'on opère sur de petites quantités et surtout en présence de chaux sodée. Dans ce dernier cas, les rendements sont tous supérieurs à 80 %. Les benzacridines obtenues sont très solubles dans les solvants usuels, sauf dans l'éther de pétrole et la ligroïne. Elles présentent, d'autre part, une fluorescence beaucoup plus intense que les acides correspondants.

Nous avons pu ainsi obtenir :

Benzo-3.4 méthyl-7 acridine : recristallisée dans l'alcool, poudre cristalline jaune pâle, F 158°. Fluorescence en solution alcoolique : violet-bleu, en solution acide acétique cristallisable : bleu-vert.

Benzo-3.4 méthyl-6 acridine ou benzo-3.4 méthyl-8 acridine : recristallisée dans l'alcool, petites aiguilles jaune pâle, F 146°. Fluorescence en solution alcoolique : violet-bleu, en solution acide acétique cristallisable : bleu.

Benzo-3.4 méthyl-9 acridine : recristallisée dans l'alcool additionné de 3 vol de ligroïne, fines aiguilles soyeuses jaune pâle groupées en pelotes, F 153°. Fluorescence en solution alcoolique : violet-bleu, en solution acide acétique cristallisable : bleu-vert.

Benzo-3.4 diméthyl-7.9 acridine : recristallisée dans l'alcool additionné de 3 vol de ligroïne, belles aiguilles jaunes. F 156°. Fluorescence en solution alcoolique violet-bleu, en solution acide acétique cristallisable vert-bleu.

Benzo-3.4 diméthyl-6.9 acridine : recristallisée dans l'alcool, petites aiguilles jaune ocre, F 151°. Fluorescence en solution alcoolique : bleu-violet pâle, en solution acide acétique cristallisable : jaune.

Nous avons indiqué ci-dessus une incertitude concernant l'obtention de l'acide benzo-3.4 méthyl-6 acridine carbonique-5 ou benzo-3.4 méthyl-8 acridine carbonique-5 et se retrouvant dans l'acridine correspondante. En effet, on ne peut dire *a priori* quelle sera la position du groupe méthyle, les deux positions 6 et 8 étant possibles.

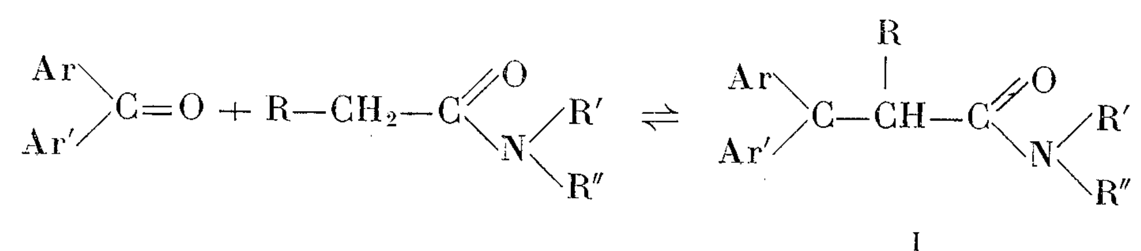
Dans le cas du dérivé N-*p*-xylyl où un seul sommet, en ortho de l'azote est libre, on obtient nécessairement le dérivé diméthyl-6.9. Mais la cyclisation est, comme nous l'avons vu, particulièrement difficile et incomplète. Ceci vient probablement de ce que le groupe méthyle, devant occuper la position 6 gêne la cyclisation par encombrement spatial. Par suite, dans le cas du dérivé N-*m*-tolyl qui a les deux sommets en ortho de l'azote libres, la cyclisation aura très probablement lieu sur celui des sommets en ortho de l'azote, qui est non voisin du groupe méthyle; c'est donc le dérivé méthyl-8 qui doit se former et non le dérivé méthyl-6. D'autre part, le point de fusion de l'acridine obtenue est 146°; or, Ng. Ph. Buu Hoï [3] indique 129° pour le dérivé méthyl-6 et 143° pour le dérivé méthyl-8. Nous devons donc nous trouver en présence de la benzo-3.4 méthyl-8 acridine et non de la benzo-3.4 méthyl-6 acridine.

(*) Séance du 9 juillet 1956.
(1) A. Martinet, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2358.
(2) R. Stolle, *J. prakt. Chem.*, 105, 1922, p. 137.
(3) *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 670.

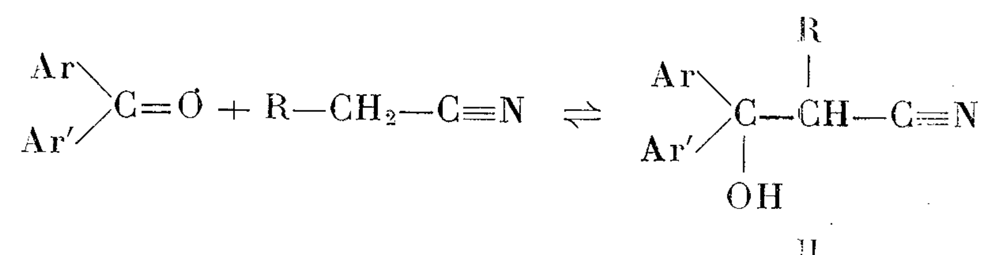
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'amides et de nitriles β-alcools diarylés : déshydratation en dérivés α-éthyléniques correspondants*. Note (*) de MM. **Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Les cétones aromatiques peuvent se condenser sous l'influence de la potasse anhydre sur le carbone en α des fonctions amides disubstitués et nitriles avec formation des β-hydroxyamides et des β-hydroxynitriles correspondants. Les produits de condensation ainsi formés peuvent être facilement déshydratés par chauffage en milieu acide et conduisent ainsi aisément aux amides et aux nitriles α-éthyléniques.

L'emploi des amides disubstitués, comme solvant dans les réactions d'éthynylation [1] de cétones aromatiques conduit parfois à l'obtention de produits secondaires. Nous avons trouvé qu'à côté de l'alcool acétylénique formé, il pouvait y avoir condensation des cétones aromatiques sur le carbone en α de la fonction amide avec formation d'amides β-alcools I suivant la réaction :



La mobilité des hydrogènes méthyléniques en α de certaines fonctions activantes est un fait bien connu. Toutefois, il nous a paru intéressant d'étudier le type de condensation précédent qui ne semble pas encore avoir été décrit et de l'étendre à d'autres fonctions, en particulier aux nitriles :



Ces condensations ont été effectuées en présence de potasse anhydre et fournissent, dans le milieu réactionnel, les dérivés potassés des alcools I et II. La quantité relative de potasse à employer n'est pas indifférente; elle se situe aux environs de 8 moles/mole pour les amides disubstitués et de 3 à 4 moles/mole pour les nitriles. Dans le cas des amides, il semble essentiel d'utiliser un excès de ceux-ci (comme solvants s'ils sont liquides) éventuellement dilué par de l'éther ou du tétrahydrofuranne. Seuls les amides N-disubstitués (qui ne possèdent plus d'hydrogène salifiable par la potasse) semblent se prêter à cette réaction.

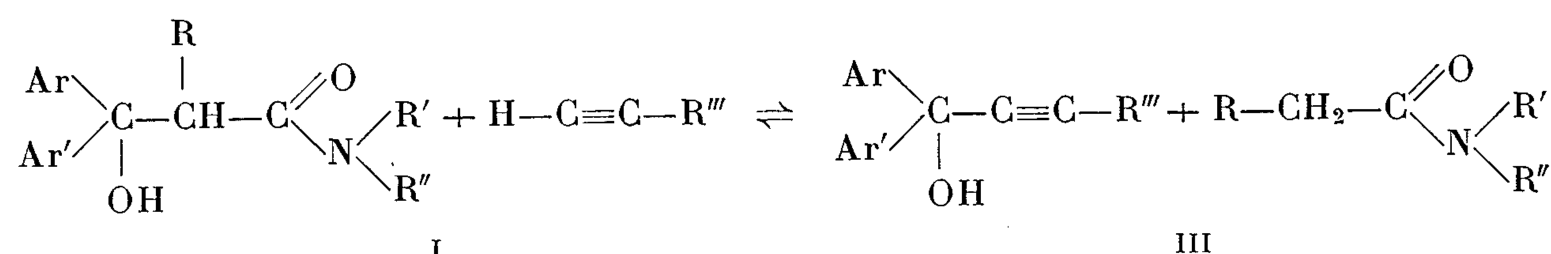
Pour les nitriles, un léger excès est généralement suffisant, l'éther étant utilisé comme solvant réactionnel.

Ces condensations s'accompagnent d'un important effet thermique; le mélange réactionnel tend à s'épaissir et même à se prendre en masse. La réaction est rapide (quelques minutes) à température ambiante ou mieux au bain de glace, et ne semble plus se produire en dessous de — 10°.

Nous avons constaté que ces condensations donnent lieu à l'établissement d'un équilibre analogue à celui de la réaction d'éthynylation,

dépendant de la nature des réactifs mis en œuvre et de la solubilité des dérivés potassés des alcools I et II dans les milieux réactionnels [2].

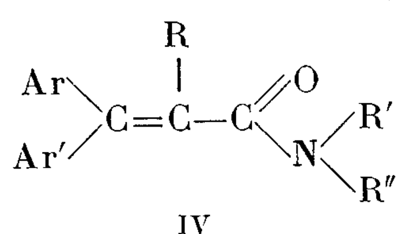
Une preuve de la réversibilité de ces réactions est fournie par la double décomposition qui s'effectue quand l'un des produits I ou II est traité par un composé acétylénique vrai (dans les conditions de la réaction d'éthynylation : potasse ahydre et solvant). Il se forme l'alcool acétylénique III selon le schéma :

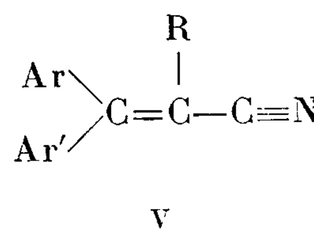


La répartition de la cétone aromatique entre les couples de composés I et III ou II et III dépend de leur nature. Dans tous les cas observés, elle est en faveur du composé acétylénique III; avec les dérivés II d'amides disubstitués, ce composé III est toujours prépondérant, souvent unique comme le montrent les exemples suivants :

Composé I.			
Amide.	Cétone.	Acétylénique.	Rendement en composé III.
N-méthylpyrrolidone	Benzophénone	Propargylol	85 %
»	»	Diphényl-1.1 propyne-2 ol-1	pratiquement quantitatif
Diméthylacétamide	»	Propargylol	pratiquement quantitatif
»	»	Diphényl-1.1 propyne-2 ol-1	pratiquement quantitatif

Ces composés I et II sont susceptibles d'être facilement déshydratés en composés éthyléniques correspondants IV et V :





La déshydratation s'effectue avec d'excellents rendements, en les portant un court instant à l'ébullition en solution acétique légèrement sulfurique.

Cette synthèse peut être étendue à d'autres fonctions, en particulier aux amides d'acides sulfoniques aliphatiques.

Tous les produits obtenus (qui ont fourni de bonnes déterminations analytiques) ont été groupés dans le tableau ci-après :

Cétones aromatiques. Ar.	Ar'.	Composés à méthylène activé.	Produits de Condensation F (°C).	Rdt (%).	Produits de Déshydratation F (°C).	Rdt (%).
C_6H_5-	C_6H_5-	Acétonitrile	140	95	45 (*)	91
$C_6H_4-C_6H_4$ \/		»	110	91	110	95 (**)
p-$CH_3.C_6H_4-$	C_6H_5-	»	137	78	(***)	94
p-$CH_3O.C_6H_4-$	p-$CH_3O.C_6H_4-$	»	100	84	112	95
p-$Br.C_6H_4-$	p-$Br.C_6H_4-$	»	138	88	102	92
β-$C_{10}H_7$	C_6H_5-	»	168	93	90	85
C_6H_5-	C_6H_5-	Diméthylacétamide	104 (****)	40	80	89
C_6H_5-	C_6H_5-	N-méthylpyrrolidone	85	89	117	87
$C_6H_4-C_6H_4$ \/		»	175	77	173	81
C_6H_5-	C_6H_5-	Diméthyl méthylsulfamide	96	40	–	--

(*) 49° (3); 70-71° (4); É18 202-204°.
(**) 109-110° (5).
(***) Liquide visqueux, É18 204-207°.
(****) Fusion à 96°, resolidification et nouvelle fusion à 104°.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) N. Robert, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 526.
(2) W. Chodkiewicz, *Thèse* (sous presse).
(3) E. Kohler et M. Reimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **33**, 1905, p. 333.
(4) R. Kuhn et P. Platzer, *Ber. der Chem. Gessels.*, **73**, 1940, p. 1410.
(5) W. Wislicenus et K. Russ, *Ber. der Chem. Gessels.*, **43**, 1910, p. 2732.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les composés acétyléniques à longue chaîne et leur cyclisation.* Note (*) de MM. **Roland Epsztein** et **Israël Marszak**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

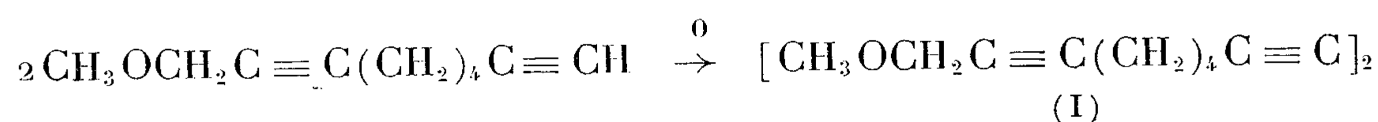
Le dichloro-1.18 octadécatétrayne-2.8.10.16 et le dichloro-1.16 hexadécyne-6 ont été préparés. Le dernier composé a été transformé en octadécyne-7 dioïque dont l'ester éthylique a été cyclisé en acyloïne acétylénique en C^{18}.

Dans des publications antérieures (1), (2), nous avions décrit la synthèse, par diverses voies, de composés mono et polyacétyléniques à longue chaîne α-ω-dihalogénés, ainsi que quelques-unes de leurs réactions. Nous avons poursuivi ces recherches en ce qui concerne aussi bien la préparation de nouveaux composés α-ω-disubstitués que leur utilisation. Un des buts de ce travail qui est en plein développement, est la préparation de grands cycles contenant une ou plusieurs fonctions acétyléniques.

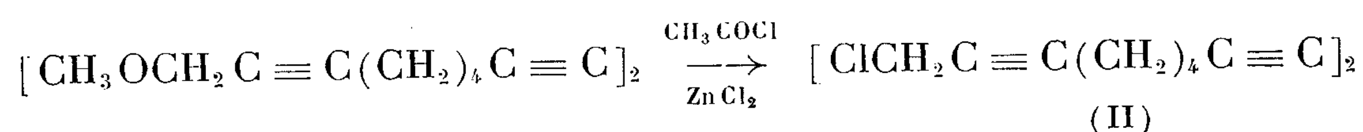
La parution, toute récente, d'un article de D. J. Cram et N. L. Allinger (3)

décrivant entre autres la synthèse de la cyclododécyne-1 ol-7 one-8 et du cyclododécadiyne-1.7 nous incite à publier dès maintenant quelques-uns des résultats de nos recherches en cours.

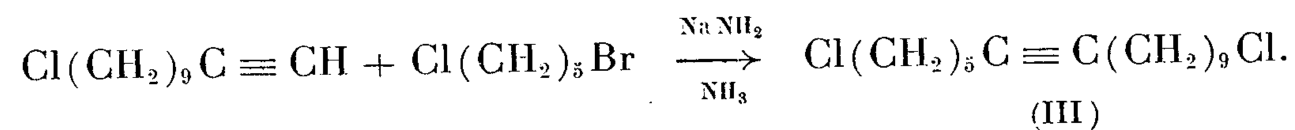
Par oxydation duplicative du méthoxy-1 monadiyne-2.8, produit décrit par nous récemment ([1]), sous l'action de l'oxygène en présence de chlorure cuivreux et de chlorure d'ammonium, nous avons obtenu, avec un rendement de 80 %, le diméthoxy-1.18 octadécatétrayne-2.8.10.16 (I), $É_{10-4}$ ([4]) 150-160°, n_D^{22} 1,5170.



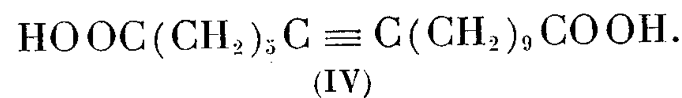
Ce dernier se laisse aisément couper, tout comme les autres éthers α-acétyléniques que nous avions étudiés ([1]), fournissant, avec un rendement de 90 %, le dichloro-1.18 octadécatétrayne-2.8.10.16, (II), $É_{10-4}$ ([4]) 150-160° n_D^{23} 1,5305.



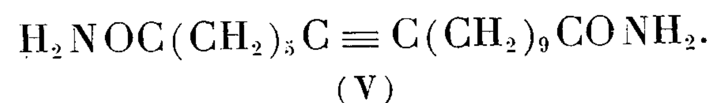
D'autre part, par condensation du chloro-1 bromo-5 pentane avec le dérivé sodé du chloro-1 undécyne-10 dans l'ammoniac liquide, nous avons obtenu, avec un rendement de 73 %, le dichloro-1.16 hexadécyne-6 (III), $É_{10-4}$ ([4]) 125-135°, n_D^{19} 1,4795.



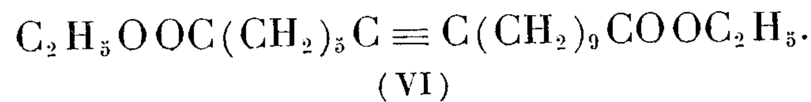
Celui-ci, par action successive du cyanure de sodium et de la soude, a conduit, avec un rendement de 89 %, à l'octadécyne-7 dioïque (IV), F(alcool) 94°.



Ce diacide fournit aisément, par l'intermédiaire de son dichlorure, l'octadécyne-7 diamide (V), F(alcool-eau) 139°.



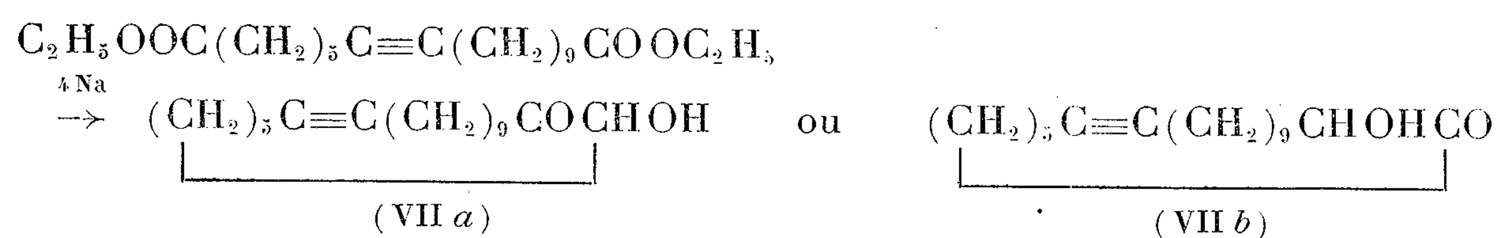
Il se laisse d'autre part aisément estérifier par l'alcool absolu, en présence de toluène et de traces d'acide sulfurique, fournissant son diester éthylique (VI), $É_{10-4}$ ([4]) 145-150°, n_D^{22} 1,4570.



A l'exception du dichloro-1.18 octadécatétrayne-2.8.10.16, tous les

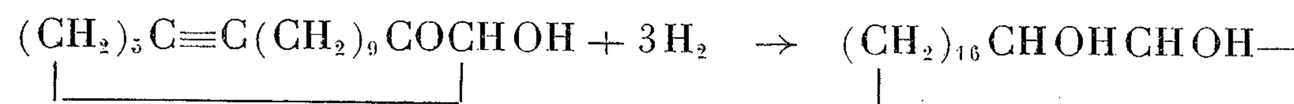
composés décrits ici ont été hydrogénés à température et pression ordinaires, en présence de nickel de Raney. Ils absorbent la quantité théorique d'hydrogène, donnant les dérivés saturés correspondants dont la plupart sont connus.

Notons dès maintenant que nous avons pu effectuer la cyclisation du diester (VI), en utilisant la méthode décrite par Prelog et ses collaborateurs (5), au moyen du sodium dans le xylène au reflux. Cette réaction nous a fourni un produit, $É_{10^{-4}}$ (4) 120°, fondant vers 40°, dont l'analyse élémentaire correspond à la formule de l'acyloïne cyclique attendue (VII).



En accord avec la présence dans sa molécule d'un groupement α-cétol, ce composé réduit la liqueur de Fehling et donne une oxime, F 103°. En tant que composé acétylénique, il se laisse hydrater en présence de sulfate mercurique, fournissant un composé visqueux, $É_{10^{-4}}$ (4) 145-150°, qui contient une deuxième fonction cétonique. Bis-dinitro-2.4 phénylhydrazone, F environ 65°.

Enfin, par hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney, cette acyloïne absorbe 3 mol d'hydrogène, donnant un produit dont le point de fusion, 108°, ainsi que l'analyse élémentaire s'accordent avec la formule du cyclooctadécanediol-1.2 déjà connu (6).



Notre acyloïne est vraisemblablement un mélange des deux isomères (VII *a*) et (VII *b*). Cette question reste encore à éclaircir. Nous étudions diverses réactions de cette substance, ainsi que la synthèse d'autres composés cycliques, à partir des dihalogénures préparés par nous.

Remarquons pour terminer, que ce travail, ainsi que celui qui vient d'être publié par Cram et Allinger (3), présentent les premiers exemples de cyclisation en acyloïnes acétyléniques, de diesters contenant dans leur chaîne une triple liaison.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) I. Marszak et R. Epsztein, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 883; *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 160.

(2) I. Marszak et J.-P. Guermont, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 141; *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 464.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1956, p. 2518.

(4) Température du bain.

(5) V. Prelog, L. Frankiel, M. Kobelt et P. Barman, *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1947, p. 1741.

(6) R. B. Ingraham, D. H. Macdonald et K. Wiesner, *Can. J. Research*, **28** B, 1950, p. 453.

MINÉRALOGIE. — *Les « âges conventionnels » des galènes de certains gisements de plomb du Maroc.* Note (*) de MM. **Georges Choubert, Peter Eberhardt, Johannes Geiss, Friedrich Georg Houtermans** et **Peter Signer**, présentée par M. Paul Fallot.

L'étude isotopique des galènes de l'Afrique du Nord a été entreprise dès 1953, par l'Institut de Physique de l'Université de Berne dirigé par l'un de nous (F. G. H.), sur l'initiative de L. Cahen. Les premiers résultats obtenus étaient les suivants ([1]) :

Be 27	Jebel Gustar, Algérie (galène)............	90 ± 40 m. a.
Be 42	» » (cérusite)...........	120 ± 60 »
Be 26	Mibladen Bou Selloum, Maroc...........	370 ± 50 »
Be 41	» Bou Tazout. »	320 ± 40 »
Be 40	» Carrière O., »	430 ± 60 »
Be 39	Aouli, Bou Adil, »	420 ± 60 ».

Le gisement algérien se trouve dans des calcaires et dolomies du Crétacé inférieur, ceux de Mibladen dans des dolomies du Lias, celui d'Aouli dans un massif paléozoïque.

Vu l'intérêt apparent de ces résultats, nous avons entrepris l'étude de dix galènes provenant de gisements différents du Maroc ([2]). Cinq de ces galènes proviennent de gisements dans le Lias ou le Dogger. Ce sont des gîtes d'imprégnation ou de substitution dans les calcaires ou dolomies (sauf celui du J. Melias près de Figuig qui est un gisement filonien). La minéralisation est probablement contemporaine des plissements atlasiques (Tertiaire plus ou moins élevé). Les cinq autres échantillons proviennent de gisements de type filonien dans le Paléozoïque. L'âge de leur minéralisation n'est pas absolument certain, il est vraisemblable que ce sont des gisements hercyniens et non pas liés à l'orogénie atlasique.

Les paragénèses sommaires de ces gisements et les teneurs en argent des concentrés à 75 % Pb, sont d'après J. Bouladon :

Gisements dans les calcaires et dolomies du Lias et du Dogger :

Be 87 *Jorf Ouazzen :* un peu de chalcopyrite, dolomie, Ag.-130 g/t;
Be 81 *Ait Abbès :* blende ferrifère, barytine, quartz, calcite;
Be 107 *Jebel Melias :* barytine, calcite, dolomie, Ag.-160 g/t;
Be 82 *Touissit* (*Bou Becker*) *:* blende, un peu de chalcopyrite, dolomie, un peu de quartz, Ag.-250 à 420 g/t ([3]);
Be 84 *Imilchil* : blende, pyrite, calcite.

Gisements dans le Paléozoïque :

Be 108 *Sidi Lahcen* (Karrouba) : Quartz;

Be 80 *Kerkour* (*Salrhef*) : un peu de chalcopyrite, quartz, calcite, barytine, Ag.-100 g/t;
Be 83 *Erdouz* : blende ferrifère, cuivre gris argentifère, chalcopyrite, pyrite, marcassite, quartz, calcite, dolomie : Ag.-1,500 à 2,600 g/t;
Be 85 *Tabouchent :* calcite, sidérose : Ag.-100 g/t;
Be 86 *Goundafa :* blende ferrifère, chalcopyrite, pyrite, quartz, barytine, calcite : Ag.-200 g/t.

Nous limitant aux résultats, nous nous référons à l'exposé de la méthode dite de l'« âge conventionnel » (= âge modèle), de sa signification théorique, du mode de calcul, des sources d'erreur possibles, etc. discutés en détail dans des publications antérieures ([1]), ([4]).

N°	2. Origine.	3. $\frac{^{208}Pb}{^{206}Pb} \times 100$.	4. $\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb} \times 100$.	5. $\frac{^{204}Pb}{^{206}Pb} \times 100$.	6. α.	7. β.	8. γ.	9. p (m. a.).	10. μ.	11. $\varkappa$.
	Gisements dans le Lias et le Dogger.									
87	Jorf Ouassen (Sud d'Oujda)	210;2 0,6	85,1 0,2	5,395 0,02	18,54	15,77	38;96	280 ± 60	9,57	4,31
81	Aït Abbès (Haut Atlas central)	210,7 0,7	85,3 0,2	5,41 0,02	18,48	15,77	38,95	310 ± 60	9,57	4,34
107	Jebel Melias (près de Figuig)	211,15 0,5	85,4 0,15	5,415 0,02	18,47	15,77	38,99	320 ± 50	9,57	4,31
82	Touissit (Sud d'Oujda)	211,1 0,9	85,35 0,2	5,39 0,01	18,55	15,83	39,16	330 ± 50	9,69	4,07
84	Imilchil (Haut Atlas central)	211,0 0,5	85,3 0,1	5,39 0,01	18,55	15,83	39,15	330 ± 30	9,69	4,40
	Gisements dans le Primaire.									
108	Sidi Lahcen-Karrouba (Maroc central)	210,6 0,7	85,1 0,15	5,385 0,015	18,57	15,80	39,11	290 ± 50	9,63	4,36
80	Kerkour (Jebilet)	210,0 1,0	86,0 0,25	5,455 0,015	18,33	15,76	38,50	400 ± 60	9,57	4,23
83	Erdouz (Haut Atlas occidental)	210,8 0,5	86,3 0,1	5,485 0,015	18,23	15,73	38,43	440 ± 40	9,72	4,26
85	Tabouchent (Jebilet)	213;0 1,1	86,1 0,25	5,40 0,025	18,52	15,94	39,44	470 ± 70	9,90	4,57
86	Gundafa (Haut Atlas occidental)	210,45 0,6	87,0 0,25	5,565 0,02	17,96	15,63	37,82	520 ± 70	9,38	4,12

Signification : $\alpha = \frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}$; $\beta = \frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}$; $\gamma = \frac{^{208}Pb}{^{204}Pb}$; p, « âge conventionnel » en millions d'années;

$$\mu = \left(\frac{^{238}U}{^{204}Pb}\right)_{\text{aujourd'hui}}; \quad \varkappa = \left(\frac{^{232}Th}{^{238}U}\right)_{\text{aujourd'hui}}.$$

Dans le tableau ci-dessus les colonnes 3, 4 et 5 donnent les abondances isotopiques des dix galènes analysées au spectromètre de masse à l'Institut de Physique de l'Université de Berne. Les erreurs indiquées correspondent au triple de la valeur de l'erreur statistique standard. Dans la colonne 9 sont portés les âges conventionnels. Enfin les colonnes 10 et 11 donnent les valeurs de μ et $\varkappa$ dérivées des compositions isotopiques mesurées. Les erreurs possibles des âges conventionnels ne peuvent donc provenir que des imprécisions de mesure et non pas des teneurs anormales en plomb urané ou thorié.

La comparaison de ces résultats met en évidence le large développement au Maroc de gisements où l'« âge conventionnel » du Pb est de 280-330 m. a. notamment les cinq gisements dans le Lias-Dogger, et le filon de Sidi Lahcen dans le Primaire. Le plomb de Mibladen (gîte d'imprégnation dans les dolomies domériennes) rentre aussi dans ce groupe (Be 26, Mibladen, Bou Seloum 370 m. a. et Be 41, Mibladen, Bou Tazout 320 m. a.).

Le deuxième groupe donne des âges un peu plus élevés : 400-470 m. a. Il comprend trois gîtes filoniens dans le Paléozoïque. Le filon d'Aouli qui traverse les schistes métamorphiques paléozoïques et est en relation directe avec le gîte de substitution de Mibladen, appartient au même groupe (420 m. a.). Signalons qu'une des analyses de galène de Mibladen (Be 40, Carrière O) a également donné 430 m. a.

Enfin nous classerions volontiers à part le gisement de Goundafa avec ses 520 m. a. La roche encaissante est ici une des plus anciennes de tous les gisements étudiés (Géorgien inférieur). On peut la comparer à celle d'Erdouz (Géorgien assez élevé).

Ainsi l'« âge conventionnel » de la majorité des plombs étudiés est plus élevé que celui des roches encaissantes. L'existence de ces « types B » au Maroc a déjà été remarquée et discutée ([4]). Comme d'autre part selon la théorie la « méthode du plomb commun » donne l'âge de la « première minéralisation », il faudrait admettre, pour la plupart des gisements plombifères marocains, l'hypothèse d'une reprise hydrothermale de gisements plus anciens.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

([1]) P. EBERHARDT, J. GEISS et F. G. HOUTERMANS, *Z. Physik.*, 141, 1955, p. 91-102.

([2]) Dix autres galènes ont été envoyées au Laboratoire de Toronto, dirigé par J. T. Wilson. Nous n'avons pas encore les résultats de ces analyses.

([3]) Les gisements de la région de Touissit-Zellidja-Bou Becker fournissent annuellement environ 50 000 t de Pb métal et se classent au sixième rang de la production mondiale.

([4]) F. G. HOUTERMANS, *Nuovo Cimento*, 10, 1953, p. 1623; J. GEISS, *Z. Naturforschung*, 9 *a*, 1954, p. 218.

MINÉRALOGIE. — *Mesure de la perméabilité et de la porosité des roches très compactes*. Note (*) de M. **Bernard Thenoz**, transmise par M. Léopold Escande.

L'étude de l'altérabilité des roches nous a conduit à mesurer leur perméabilité et leur porosité.

Dans le but d'évaluer ces caractéristiques, des appareils ont été mis au point par les techniciens du pétrole. Ils sont prévus pour des roches relativement perméables susceptibles de contenir des hydrocarbures ou de leur livrer passage et de ce fait, n'atteignent pratiquement pas des perméabilités inférieures à 1 millidarcy et des porosités relatives inférieures à 1 %. Ils ne sont pas utilisables pour les roches compactes dont l'évolution chimique, sous l'action d'agents agressifs, préoccupe les minéralogistes et les ingénieurs de Génie Civil. Nous avons pu accroître leur sensibilité et les adapter à la mesure de perméabilités comprises entre 0,01 et 1 millidarcy et de porosités relatives comprises entre 0,1 % et quelques pour cent. Ces caractéristiques sont ainsi atteintes directement et simplement pour la première fois sur des roches compactes.

A. *Perméamètre.* — Il est basé sur le même principe que le perméamètre de l'Institut français du Pétrole [1] : un échantillon de la roche découpé sous forme de carotte cylindrique est placé, en bouchon, au-dessus d'un tube de verre dans lequel règne une pression inférieure à la pression atmosphérique. Le gradient de pression ainsi créé entre ses faces supérieures et inférieures provoque l'écoulement de l'air à travers la carotte et la vitesse de remontée de la pression dans le tube de verre est fonction de la perméabilité de la roche. Pour étudier des roches très peu perméables, nous avons ainsi modifié la réalisation de l'appareil :

a. Le gradient de pression établi entre les faces supérieures et inférieures est porté à une valeur proche de 1 atm par aspiration d'une colonne de mercure dans le tube de verre.

b. La faible perméabilité de la roche placée en bouchon au-dessus du tube de verre oblige à vérifier qu'aucun cheminement de l'air ne se produit le long des faces latérales de l'échantillon. Cette vérification n'est pas possible sur le montage IFP et le porte-carotte que nous avons conçu apparaît comme la partie essentielle de notre appareil. La pièce métallique qui le constitue est solidaire du tube de verre grâce à une liaison permanente et étanche. Elle porte un logement dans lequel repose la carotte. Un joint de mastic est appliqué à la base de celle-ci et du mercure est versé entre la carotte et un cylindre métallique creux vissé sur l'embase du porte-carotte. Il assure une étanchéité totale et peut être récupéré en fin d'opération (une liaison mécanique empêche la carotte d'être soulevée

par le mercure). La moindre circulation accidentelle le long des faces latérales de la carotte, en cours de mesure, est d'ailleurs décelée, au démontage, par la présence de mercure sous le logement de la carotte.

Comme le perméamètre IFP, le perméamètre décrit ci-dessus est un appareil absolu donnant la perméabilité en fonction du temps t de passage de la colonne de mercure entre deux repères par une expression de la forme $k_{perm} = A_{cgs} . C_{cgs} . l$ cm/t sec [2] où A est un coefficient variant avec la pression atmosphérique (et les repères choisis) et C une constante (à température donnée); l représente la hauteur de la carotte.

Notre appareil permet la mesure de perméabilité de l'ordre de 0,01 millidarcy avec une précision de 10 %.

B. *Porosimètre.* — Il est analogue dans son principe à celui de M. Vellinger, mais s'en distingue par les précautions prises, d'une part, pour mesurer les faibles volumes d'air représentant les porosités relatives des échantillons étudiés et, d'autre part, pour éliminer les films d'air parasite ne provenant pas de la carotte (sans importance quand il s'agit d'évaluer des porosités de l'ordre de 10 %).

Ces considérations ont conduit respectivement : *a.* à effectuer la mesure de l'air déplacé dans un capillaire de section adaptée à l'ordre de grandeur de la mesure; *b.* à remplacer le rodage tronconique de l'appareil de M. Vellinger par un rodage plat et à vernir les surfaces latérales des éprouvettes. Notre porosimètre permet la mesure de porosités relatives de l'ordre de 0,20 % avec une précision de 15 %.

Résultats. — Nous avons mesuré les perméabilités et les porosités relatives de roches compactes suivantes :

		Perméabilité (millidarcy).	Porosité relative (%).
Gneiss œillé (Galerie Isère-Arc)	taillé parallèlement à la schistosité	0,035	0,68
	taillé perpendiculairement à la schistosité	0,013	0,68
Gneiss œillé (Saut de Vezolles)	taillé parallèlement à la schistosité	0,012	0,45
	taillé perpendiculairement à la schistosité	0,0030	0,40
Calcaire (Aussois)		0,0016	0,15
Granite		0,017	0,17
Granite (Luchon)		2,7	1,1
Granite (Ariège)		0,031	1,3
Granulite		0,032	1,2
Anhydrite		0,055	2,0

Ces valeurs mettent en évidence la variation de la perméabilité avec la direction de l'écoulement dans les schistes cristallins. Cette variation traduit l'anisotropie de texture de ce type de roches. En outre, l'étude d'un grand nombre de carottes prélevées en divers points d'un même massif permet, dans certains cas, de constater l'homogénéité de la roche

à grande échelle. Perméabilité et porosité peuvent alors être considérées comme caractéristiques du rocher en place. Par contre, dans les massifs très broyés, la porosité reste pratiquement constante mais nous avons observé de grandes variations de perméabilité suivant les prélèvements.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) A. Houpeurt, C. Delclaut, J. Curutchet et P. Albert, *Revue de l'Institut Français du Pétrole* n° 6, 1951, p. 180-190.

(2) M. E. Vellinger, *Annales des Mines et des Carburants*, 1945, p. 300-303.

GÉOLOGIE. — *Sur la tectonique de l'Aïr (Niger, A. O. F.).* Note (*) de M. **Maurice Raulais**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'Aïr est une boutonnière d'érosion faisant apparaître un noyau montagneux de terrains précambriens au milieu de séries de plus en plus récentes, à mesure que l'on s'éloigne du massif.

Cette boutonnière, ou socle cristallin, semble se présenter comme un horst d'environ 400 km de long, limité latéralement par deux importantes failles, à peu près parallèles, espacées d'environ 180 km et de direction approximative N 8° W.

La faille occidentale, située à 10 km à l'Ouest d'Agadès, se poursuit sensiblement vers In Azaoua. La faille orientale recoupe le massif de Takolokouzet et se poursuit vers le flanc Ouest de l'Adrar Bouss; elle est soulignée sur 120 km par des conglomérats pharusiens.

Ces failles, qui marquent la rupture de l'anticlinal de l'Aïr, semblent correspondre à des axes huroniens ou suggariens qui ont rejoué au moment des mouvements hercyniens.

Le horst est divisé en un certain nombre de blocs rigides, découpés par de grandes fractures, parmi lesquelles on peut distinguer :

1. Un système de fractures orthogonales suggariennes dont la plus importante semble recouper l'Aïr en deux parties, suivant une ligne Sud-Ouest-Nord-Est, de l'Anou Makaren à l'oued In Gall (au Nord du massif de Takolokouzet), sur 190 km.

Au Nord-Ouest de l'Aïr, j'ai observé trois autres fractures Sud-Ouest-Nord-Est parallèles :

a. une fracture dans la vallée de l'oued Sersou se poursuivant jusqu'à l'oued Arlit, rempli d'un granite (granite d'Elaata) calco-alcalin à chlorite;

b. une fracture dans l'oued Zéline;

c. une fracture passant par Daballa et l'oued Tessa-n-Imrad.

Comme fractures Sud-Est-Nord-Ouest, je citerai :

a. celle qui est jalonnée par les sources minérales de Téourkidé, Igou-

louloff, Assarara et semble se poursuivre par le flanc Ouest du massif des Tamgak et la chaîne dentelée d'Irksane;

b. une fracture jalonnée par les sources de Temet (Adrar Gréboun), Tadéra er-Roui et, peut-être In Azaoua;

c. une fracture dans la bordure Ouest du plateau gréseux d'Angornakouen.

2. Un réseau de cassures récentes généralement matérialisées par des dykes de roches éruptives très diverses et des filons de quartz, de direction générale Sud-Est-Nord-Ouest, particulièrement nombreuses dans le Sud-Ouest de l'Aïr où elles ont tendance à s'incurver du Sud-Est vers le Nord, puis vers le Nord-Ouest et l'Ouest.

3. Des fractures qui semblent avoir rejoué à l'époque tertiaire, ainsi qu'on peut s'en rendre compte à Angornakouen et à Zagado où les grès mésozoïques sont localement redressés.

La direction générale des schistes cristallins précambriens de l'Aïr est sub-méridienne, mais il existe des virgations aberrantes voisines de Est-Ouest. L'âge des plissements est hercynien.

Depuis la fin des mouvements hercyniens, les fractures se sont accentuées, le volcanisme et les venues minéralisatrices (cassitérite, wolfram, columbite, thorite, galène, chalcopyrite, fluorine, béryl, etc.) ont utilisé le rejeu et il est probable que l'ascension du horst de l'Aïr est un fait permanent dû à un lent rétablissement d'équilibre isostatique.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Luminosité aurorale produite par des protons de direction quelconque.* Note (*) de Mme **Jeannine Morel-Viard**, présentée par M. Jean Cabannes.

On considère un faisceau de protons monocinétique, entrant dans l'atmosphère en faisant un angle quelconque avec la ligne de force du champ géomagnétique. Pour chaque valeur de l'angle d'entrée, on calcule suivant l'altitude, la luminosité associée. On en déduit la courbe de luminosité totale.

1° Le fait que le profil de la raie H_α, pour une aurore vue à l'horizon magnétique, est symétriquement élargi par effet Doppler, conduit à admettre que les protons incidents se déplacent en spirales autour des lignes de force du champ géomagnétique.

2° Considérons un faisceau de protons entrant dans l'atmosphère, à l'altitude de 500 km (l'absorption avant cette altitude est considérée comme nulle), soumis uniquement à l'action du champ magnétique terrestre et à l'absorption due à la présence des atomes et des molécules de l'air;

nous négligeons en particulier toute action de diffusion ainsi que les interactions mutuelles des particules aurorales. Les conditions initiales à l'altitude de 500 km sont fixées par :

a. la vitesse des protons (qui détermine l'altitude de l'aurore);

b. l'angle de la trajectoire avec la direction de la ligne de force au point considéré.

Nous admettons comme hypothèse de travail, introduisant une simplification considérable dans le calcul des trajectoires des protons, un résultat établi par Störmer ([1]), suivant lequel dans une aurore, les lignes de force du champ magnétique terrestre peuvent, au moins en première approximation, être considérées comme convergeant en un même point situé à l'intérieur de la terre. La trajectoire d'une particule chargée soumise à ce champ est la géodésique d'un cône de révolution dont le sommet est au point de convergence qui joue le rôle de pôle magnétique simple situé, dans la direction de la ligne de force, aux 2/3 de la distance au centre de la terre. Si l'on pose $r_0 = (2/3)(\mathrm{R} + h)$, R désignant le rayon de la terre et h l'altitude, le demi-angle θ au sommet de ce cône est donné par : $\mathrm{tg}\,\theta = (\mathrm{H}_0\rho_0/\mathrm{H}r_0)\sin\psi$, où $\mathrm{H}_0\rho_0$ est la déviabilité magnétique de la particule, ψ, l'angle que forme avec la ligne de force la tangente à la trajectoire au point considéré, H, le champ magnétique (ici, $\mathrm{H} \approx 0{,}6$ gauss).

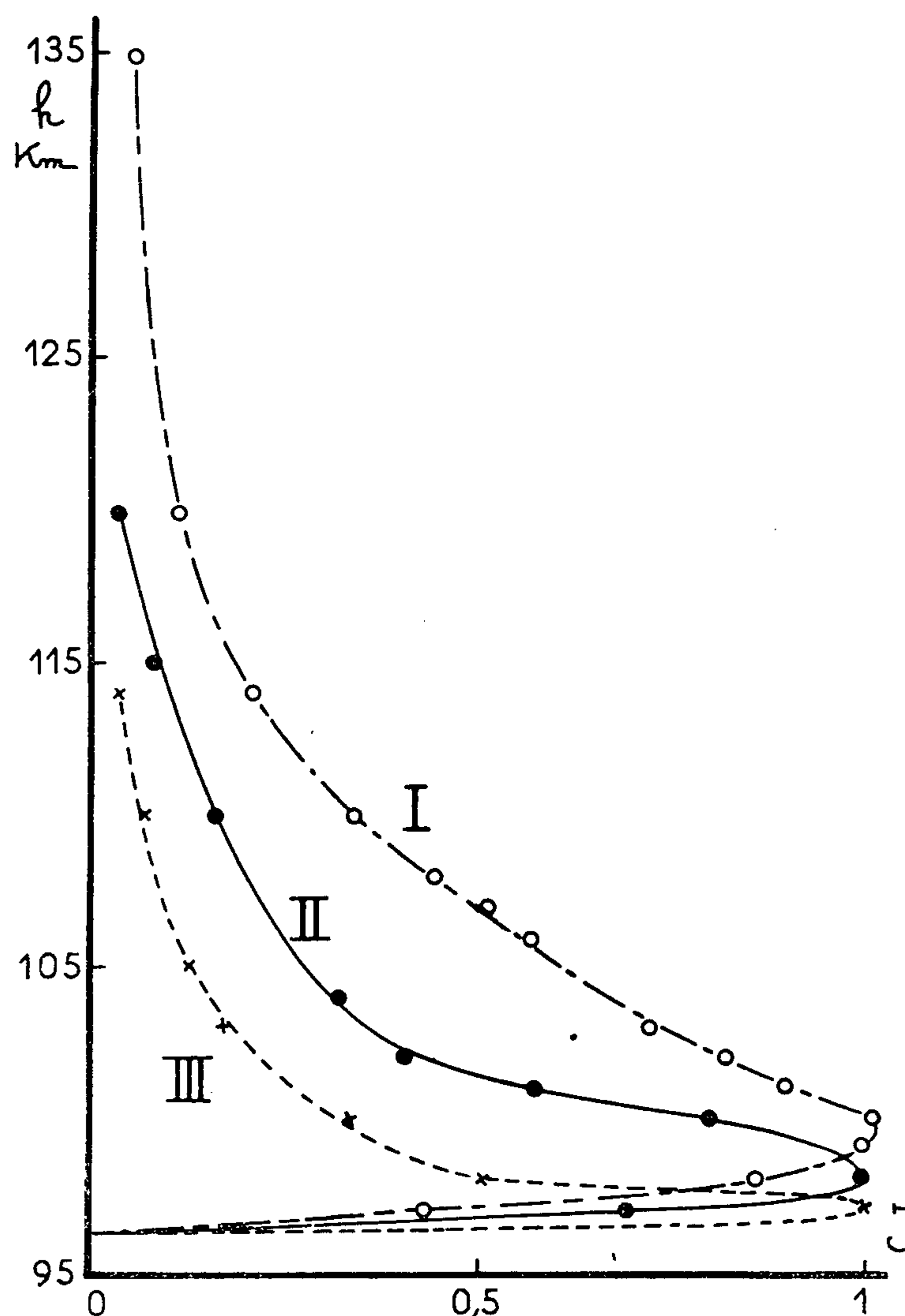
Les valeurs de θ sont petites, même pour des protons très rapides.

3° Soit un faisceau de protons ayant une énergie de 480 keV, entrant dans l'atmosphère à l'altitude de 500 km, l'angle ψ_0, entre la direction du mouvement et la ligne de force, pouvant varier de 0 à 90°. On calcule alors, pour les différentes valeurs de ψ_0, la variation de ψ au cours du mouvement et l'on en déduit la longueur de la trajectoire correspondant aux différentes altitudes (sans tenir compte de l'absorption). Le calcul a été fait de 5° en 5° pour ψ_0 variant de 0 à 70°; les valeurs plus grandes de ψ_0 donnent des trajectoires qui retournent vers les hautes altitudes après avoir traversé des épaisseurs si petites qu'elles contribuent peu à la luminosité.

Par exemple, pour un angle d'entrée de 40° on trouve qu'en descendant de l'altitude de 500 km à celle de 100 km, le proton a parcouru une trajectoire de 540 km; la longueur de la trajectoire entre les altitudes de 101 et 100 km, est de 1,4 km.

4° Adoptant le modèle d'atmosphère donné par les Rocket Panel ([2]), on calcule l'épaisseur vraie d'air traversé dans les conditions normales de température et de pression pour les différents angles d'entrée. On admet ensuite l'hypothèse de Bates et Griffing ([3]) suivant laquelle la luminosité totale est proportionnelle au taux d'ionisation. Les données de Landolt sur la pénétration et l'ionisation, produite par un faisceau de protons pénétrant dans l'air, permettent de calculer la distribution de la lumi-

nosité en fonction de l'altitude. On suppose que la trajectoire du proton n'est pas modifiée par l'absorption, mais est seulement décrite avec une vitesse variable.



Une répartition uniforme dans la distribution des valeurs de ψ_0 donne la courbe de luminosité suivant l'altitude (courbe I). Nous avons tracé, à titre de comparaison, la courbe obtenue pour des protons suivant tous la ligne de force (courbe II).

5° En ce qui concerne la distribution de la luminosité de la raie H_α, avec l'altitude la dispersion de la direction à l'entrée dans l'atmosphère que nous avons envisagée, a pour effet d'étendre l'émission sur une altitude d'environ 14 km. Dans le cas de protons suivant la ligne de force, toute l'émission est concentrée sur une altitude de 3 km, ce qui est certainement insuffisant. Sur la figure, nous avons tracé la courbe obtenue pour l'émission H_α (courbe III) en prenant les sections efficaces données par Bates ([4]), pour la population sur le niveau $3s$. Il est difficile de comparer cette courbe avec une courbe d'observation, la seule qui ait été publiée étant celle de Meinel ([5]) qui n'est pas donnée en altitude mais en élévation angulaire.

6° La courbe de luminosité totale obtenue (tout en donnant une meilleure distribution de la luminosité avec l'altitude que celle obtenue par Bates et Griffing ([3]) pour des protons suivant la ligne de force), ne coïncide pas avec la courbe observée par Harang ([6]).

Il semble qu'il soit indispensable de considérer, au moment de l'entrée dans l'atmosphère, un faisceau de protons qui ne soit pas rigoureusement monocinétique, mais présente une certaine dispersion de la vitesse autour d'une vitesse moyenne. Ceci aurait pour effet de modifier la courbe de luminosité dans le sens convenable. Une répartition non uniforme des directions à l'entrée dans l'atmosphère modifierait aussi la courbe de luminosité, mais nous pensons qu'il est physiquement plus satisfaisant d'envisager une légère dispersion des vitesses.

(*) Séance du 9 juillet 1956.
(1) *Geofys. Publ.*, 1913, 1, n° 5.
(2) *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1027.
(3) *J. Atmos. and Ter. Phys.*, 3, 1953, p. 212.
(4) *Ann. Géophys.*, 2, fasc. 3, 1955.
(5) *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, 12, 1952, p. 203.
(6) *Geofys. Pub.*, 16, n° 13, 1946.

POTAMOLOGIE. — *Teneur en calcium des eaux de la Loire.* Note (*) de MM. **Léopold Berthois** et **Edmond Bernus**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans un estuaire, le rapport Ca/Cl subit d'importantes fluctuations. Les variations du débit du fleuve modifient les relations établies expérimentalement sur la solubilité du $CaCO_3$ en fonction de la température et de la salinilité.

La teneur en calcium des eaux de la Loire a été déterminée par des dosages au complexone III, en présence d'une solution de potasse de pH 13, l'indicateur coloré étant à base de murexide.

146 dosages ont été faits sur des eaux recueillies à diverses époques des années 1952, 1953, 1954 et 1955.

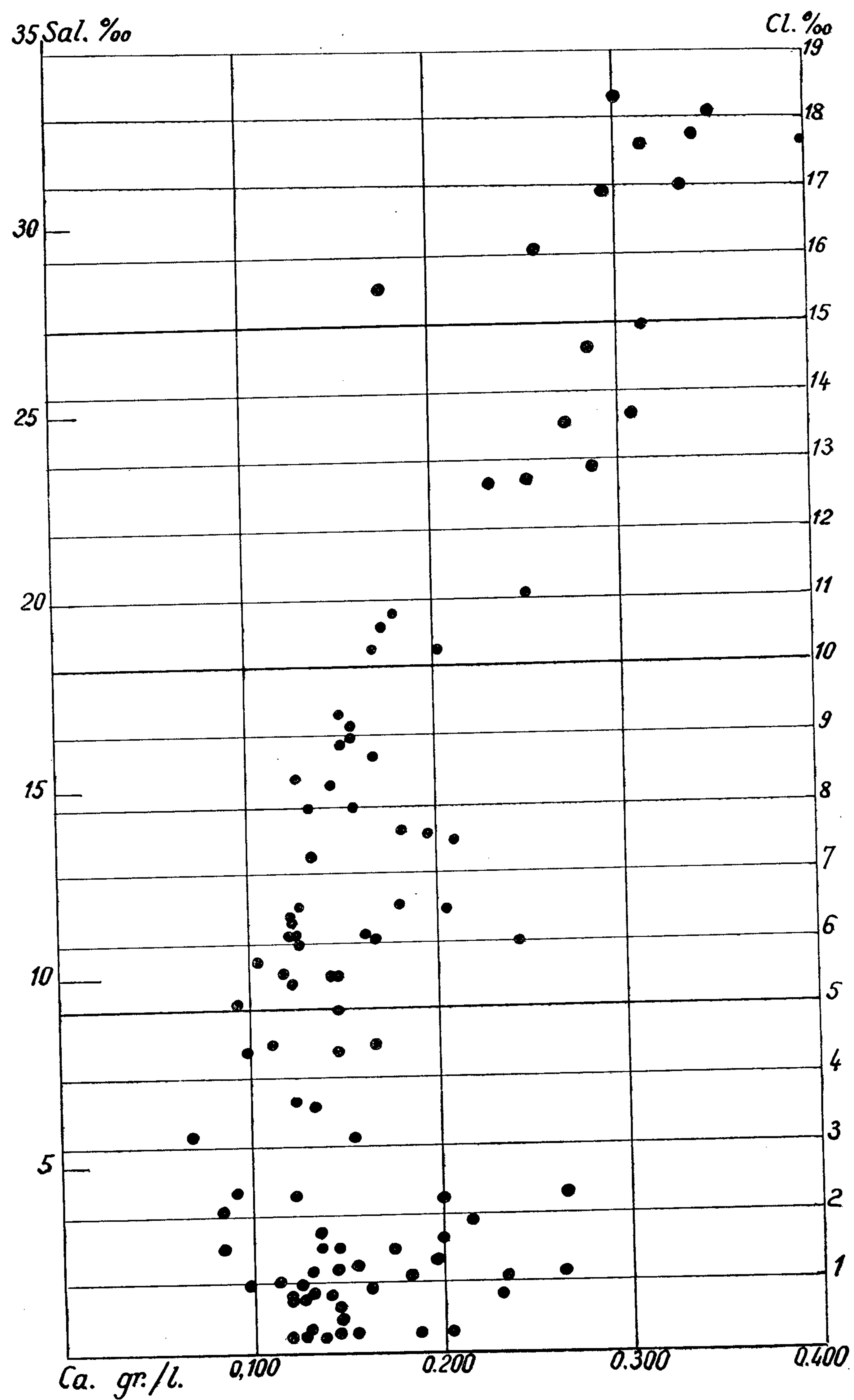
Zone fluviale en amont de Nantes. — Dans la zone étudiée qui s'étend de Mauves (17 km en amont de Nantes) jusqu'à Nantes, l'influence dynamique de la marée océanique se fait seule sentir, les eaux salées de l'Atlantique n'y pénètrent pas.

La teneur en calcium varie de 0,042 à 0,112 g/l. Le rapport Ca/Cl varie de 1,90 à 5,10 à Mauves.

Dans cette dernière localité, des prélèvements sont faits deux fois par mois depuis 1953. La comparaison des dosages de calcium sur des prélèvements faits en hiver (eau à 9°) et en été (eau à 22°) n'a pas permis de

mettre en évidence une variation nette de la teneur en Ca en fonction de la température.

Les résultats que nous avons obtenus présentent des divergences notables avec ceux de Wattenberg et Timmermann ([1]), ([2]) qui ont étudié expéri-



mentalement l'influence de la température et de la salinité sur la solubilité du carbonate de calcium.

Ces disparités ne sont pas très surprenantes car, dans un fleuve, les périodes hivernales sont souvent des périodes de débit important, pendant lesquelles les éléments en solution sont dilués dans une plus grande quantité d'eau.

Ainsi, pendant la deuxième crue de la Loire, en février 1955, la teneur en Ca s'est abaissée à 0,038 g/l à Nantes. C'est le nombre le plus faible que nous ayons rencontré.

Zone fluvio-marine de Nantes à la mer. — Les dosages de Ca ont été faits sur des eaux provenant de : Blanzy Ouest, Le Pellerin, Feu de Paille (entre le Pellerin et Paimbœuf), entre Saint-Nazaire et Mindin, Rade de Saint-Nazaire, Bonne Anse (entre Saint-Nazaire et Saint-Marc), Phare des Charpentiers (au large de l'estuaire).

Les résultats sont représentés sur la figure en fonction de la salinité et de la chlorinité.

Pour permettre la comparaison avec les résultats obtenus dans la zône en amont de Nantes, nous donnons, dans le tableau suivant les résultats de Blanzy et des Grands Charpentiers.

	Cl ‰.	$\frac{Ca}{Cl}$.
Blanzy	0,022 à 0,025	1,93 à 3,18
Phare des Grands Charpentiers	16,1 à 18,4	0,016 à 0,015

Ces résultats et ceux du graphique confirment que :

1° La teneur en calcium par rapport aux chlorures est plus élevée dans les eaux fluviales que dans l'eau de mer (3);

2° Le rapport Ca-Cl, au large de l'estuaire (Grands Charpentiers) est voisin de celui des eaux océaniques du large (0,02090 à 0,02177).

Ils montrent, en outre, que, si, dans un estuaire, la résultante générale est bien une augmentation de la teneur en Ca avec la chlorinité, il existe cependant des fluctuations importantes que le graphique matérialise par une grande dispersion des points.

Enfin, les variations du régime d'écoulement du fleuve peuvent perturber ou masquer les influences de la température et de la salinité déterminées expérimentalement sur la solubilité du carbonate de calcium.

Nous espérons que des recherches ultérieures permettront de préciser dans quelles proportions.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) H. WATTENBERG, *Deutsche atlantische Exp. Meteor.*, 8, 1953.

(2) H. WATTENBERG et E. TIMMERMANN, *Ann. der Hydrogr. u. s. w.*, 1936, p. 23.

(3) H. W. HAVEY, *Chimie et Biologie de l'eau de mer*, Traduc. franç. de Cl. Francis Bœuf et C. Lalou, p. 28, Pres. Univ. France.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Remarques sur les méthodes chimiques de dosage de l'ozone atmosphérique.* Note (*) de M. **Ishtiaq Rasool** et Mme **Arlette Vassy**, transmise par M. Eugène Darmois.

On a fait des mesures simultanées de la concentration en ozone de l'air au voisinage du sol par deux méthodes : dosage chimique et mesure optique. La comparaison des résultats montre que le dosage chimique en lui-même est correct même à de très faibles teneurs, mais que des difficultés résultent du mauvais renouvellement de l'air environnant en l'absence de vent.

Depuis le mois d'octobre 1953 fonctionne à la Station scientifique du Val-Joyeux un appareil automatique ([1]) enregistreur pour la mesure de la concentration en ozone de l'air au voisinage du sol. On connaît toutes les difficultés du dosage chimique de l'ozone aux faibles concentrations; aussi avons-nous jugé utile de comparer les résultats donnés par cet appareil avec ceux d'une autre méthode, en l'espèce la mesure par spectrophotométrie photographique; la valeur considérable (150 environ) du coefficient d'absorption de l'ozone vers 2 500 Å rend possible la mesure de très faibles teneurs; la méthode spectrographique utilisée est celle déjà mise en œuvre dans le même but en diverses stations ([2]), ([3]), ([4]), ([5]); la distance était de 900 m, dans un cas en visée directe de la source entre deux distances de 1 000 et 100 m, dans l'autre sur un parcours avec réflexion sur un trièdre trirectangle placé à 500 et 25 m de l'ensemble source-spectrographe.

Les résultats sont contenus dans le tableau suivant :

Dates.	Méthode chimique — Heure.	Méthode chimique — Dosage.	Méthode spectrographique — Heure.	Méthode spectrographique — Dosage.	Vitesse du vent.
	h		h		
24 juin 1955.....	20 51	$0,39.10^{-8}$	22 10	$0,98.10^{-8}$	calme
26 juin »	21 43	0,09 »	22 15	0,04 »	1 nœud
3 juillet »	22 10	0,52 »	22 25	0,50 »	5 nœuds
6 juillet »	22 33	1,52 »	22 30	1,60 »	3 »
17 juillet »	22 10	1,97 »	22 00	1,96 »	5 »
23 juillet »	22 45	0,30 »	21 50	2,33 »	calme
6 septembre »	22 30	1,42 »	21 00	1,40 »	4 nœuds
15 mai 1956.....	22 00	0,48 »	22 15	1,20 »	2 »
17 mai »	21 25	0,59 »	22 15	2,30 »	3 »

On voit que pour les journées des 3, 6, 17 juillet 1955 et 6 septembre 1955 les deux méthodes donnent des résultats semblables; en effet l'écart est de moins de 4 %, et la précision des mesures chimiques est 5 %, celle des mesures spectrographiques 3 %. Pour le 26 juin 1955, les deux valeurs étant

particulièrement faibles (moins de 10^{-9}), nous admettons qu'elles sont également comparables, bien que l'une soit le double de l'autre. Mais pour les journées des 24 juin 1955, 23 juillet 1955, 15 et 17 mai 1956, les valeurs trouvées sont très différentes, la méthode chimique indiquant une concentration beaucoup plus faible.

Toutes corrections pour la brume ayant été faites dans le cas des mesures spectrographiques, et d'autre part les mesures précédentes ayant montré que la mesure chimique n'est pas en défaut même à de faibles concentrations, il fallait rechercher la cause de cette défaillance de l'enregistreur dans les conditions matérielles de la mesure. Or tandis que la mesure spectrographique porte sur un parcours de 900 m, la méthode chimique aspire l'air en un seul point et le rejette après l'avoir privé de son ozone. Si donc l'air entourant la station n'est pas renouvelé, nous épuisons assez rapidement l'ozone présent dans la zone que peut atteindre l'aspiration, et la mesure chimique doit indiquer par temps calme une concentration décroissante. Nous avons pu vérifier ce fait sur nos deux années de mesure; par vent très faible, la teneur paraît diminuer, pour remonter dès que la vitesse du vent augmente. Nous pouvons apprécier à environ 3 nœuds (1,5 m/s) la vitesse du vent au-dessous de laquelle il semble que le renouvellement de l'air ne se produise plus de façon satisfaisante; dans ces cas, les indications de l'appareil chimique sont douteuses, et il conviendra de tenir compte de ce fait dans l'utilisation de nos résultats.

Si maintenant nous examinons à nouveau les journées nous donnant des écarts importants, nous voyons que dans les quatre cas, la vitesse du vent mesurée à la station est nulle ou inférieure à 3 nœuds. De plus, dans la journée du 15 mai 1956, une heure avant la mesure spectrographique, alors que le vent avait une vitesse plus élevée (4 nœuds) la mesure chimique indique une concentration de $1,16.10^{-8}$, soit la même valeur que le dosage optique.

En résumé, nous estimons que notre méthode chimique de dosage de l'ozone est bien correcte; mais par temps calme, toute méthode de prélèvement de l'air analogue à la nôtre (aspiration continue de l'air) est susceptible de donner des valeurs de la teneur en ozone largement inférieures à la valeur réelle; il est donc nécessaire de connaître en même temps la vitesse du vent.

(*) Séance du 4 juin 1956.

(1) J. Carbenay et A. Vassy, *Ann. Géophys.*, 9, 1953, p. 300.
(2) Buisson et Jausseran, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 232.
(3) E. Vassy et D. Chalonge, *J. Phys. Rad.*, 5, 1934, p. 309.
(4) E. Vassy, D. Barbier et D. Chalonge, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1525.
(5) A. Vassy, *Ann. Phys.*, 11e série, 16, 1941, p. 145.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la lumière et de la température sur la germination des akènes du* Bidens tripartitus *L.* Note de M. **Paul Rollin**, présentée par M. Raoul Combes.

Les akènes du *Bidens tripartitus* présentent une dormance d'origine tégumentaire. Cette dormance a deux causes : une imperméabilité des téguments du fruit à l'oxygène, et un inhibiteur ayant le caractère d'une substance diffusible.

La germination du *Bidens tripartitus* présente de remarquables particularités qui ont fait l'objet des recherches résumées ici. La semence de cette Composée est un akène contenant une graine revêtue d'un tégument séminal qui enveloppe l'embryon. L'akène complet, la graine sortie de l'akène, l'embryon, peuvent être séparément mis en expérience :

A. Les *akènes* intacts récoltés depuis quatre à cinq mois, qu'ils soient exposés, humides, à la lumière ou à l'obscurité, ne germent absolument pas à température constante, quelle que soit cette température. On dit que ces akènes sont « dormants à température constante ».

Par contre, cette dormance est levée plus ou moins complètement par les traitements suivants seuls ou combinés : 1° alternances de températures; 2° contact de courte durée (1 à 5 mn) avec l'acide sulfurique concentré; 3° scarification mécanique; 4° remplacement plus ou moins complet de l'azote de l'air par de l'oxygène; 5° éclairement intense et prolongé.

L'alternance journalière de températures qui présente le maximum d'efficacité est 22-40° C. A elle seule elle permet d'obtenir 100 % de germinations après quatre alternances à l'obscurité et dans l'air ordinaire.

Par contre, l'augmentation du pourcentage d'oxygène de l'air n'est efficace qu'en combinaison avec l'alternance de températures. Ainsi en alternance 22-30° C on obtient dans l'air ordinaire (qui contient 21 % d'oxygène en volume), 60 % de germinations en 13 jours; mais si la teneur en oxygène est portée à 50 %, alors 75 % des akènes germent en 11 jours; enfin dans l'oxygène pur tous les akènes germent au bout de 8 jours.

La lumière n'a aucune action sur les akènes humides si la température est constante, mais elle augmente l'efficacité des alternances de températures.

B. Les *graines* (au sens botanique du mot) extraites des akènes secs, présentent d'autres particularités de germination :

1° Les alternances de températures favorisent aussi la germination mais elles ne sont pas indispensables car les graines peuvent germer plus ou moins complètement à température constante, mais toujours mieux à la lumière qu'à l'obscurité : à 22° C le taux de germination est de 50 %

à l'obscurité et de 80 % à la lumière. Ce pourcentage s'élève avec la température.

2° L'augmentation de la teneur en oxygène de l'air, la scarification chimique ou mécanique des téguments de la graine ne provoquent aucune amélioration du pourcentage de germination des graines préalablement extraites des akènes secs ou humides.

3° Les graines extraites d'akènes humidifiés pendant 24 h sur papier filtre détrempé, ne germent absolument plus à température constante. Par contre, les alternances de températures lèvent cette inhibition.

C. Les *embryons* extirpés de graines dormantes depuis deux semaines germent tous en 72 h à température constante et à l'obscurité, ce qui montre que le séjour dans les téguments du fruit et de la graine n'a induit aucune dormance secondaire des embryons et n'a provoqué aucun trouble de leur vitalité.

Les faits expérimentaux peuvent être interprétés comme il suit :

A. Les semences du *Bidens tripartitus* montrent deux mécanismes distincts de dormance ayant leur origine dans les téguments de l'akène :

1° Les téguments de l'akène présentent une certaine imperméabilité à l'oxygène : des traitements par scarification chimique ou mécanique, par augmentation de la teneur en oxygène de l'air éliminent cette cause d'inhibition. Mais ce mécanisme de dormance ne peut être mis en évidence que si l'on adjoint, aux traitements permettant de l'éliminer, des alternances de températures agissant sur la deuxième cause de dormance, qui est prépondérante. De plus les téguments de la graine ne présentent pas cette dormance.

2° Les téguments de l'akène possèdent très fortement un deuxième mécanisme d'inhibition qui est révélé par son élimination sous l'effet des alternances de températures à l'état humide.

B. Les téguments de la graine contribuent aussi à la dormance des semences. Son mécanisme semble emprunté à l'un des deux systèmes de dormance portés par les téguments de l'akène. Le mécanisme de dormance par imperméabilité partielle à l'oxygène n'est possédé en aucun cas par la graine isolée de l'akène. Au contraire, le mécanisme de dormance défini par sa faculté d'être éliminé par l'alternance de températures, est possédé partiellement par la graine isolée de l'akène sec et fortement par la graine extirpée de l'akène humide. Ce mécanisme paraît être sous la dépendance d'une « substance » qui pourrait diffuser des téguments de l'akène vers ceux de la graine, d'abord pendant la maturation, ensuite pendant l'humidification ultérieure de la semence. Cette substance semble extractible par les solvants des graisses et non par l'eau.

C. Les téguments de la graine et de l'akène présentent encore une

autre sorte de dormance levée par l'éclairement, à l'état humide. Mais il n'a pas été possible de déterminer si ce mécanisme était distinct ou non du précédent.

L'emboîtement des téguments de la graine et du fruit, les propriétés distinctes de l'akène complet et de la graine isolée de l'akène, les propriétés acquises par la graine quand elle est au contact, après la maturité, avec l'akène humide, ont permis dans le cas du fruit de *Bidens tripartitus* (âgé de 4 à 5 mois) de séparer au moins deux mécanismes de dormance. Mais il ne faut pas oublier que ces propriétés changent avec l'âge des graines et avec l'espèce considérée.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les réactions cytologiques du* Chrysanthemum segetum *L. Composée, soumis à des photopériodes de durées et d'intensités différentes*. Note (*) de Mme **Arlette Lance**, transmise par M. Roger Heim.

Chez le *Chrysanthemum segetum* la floraison est favorisée, d'une part par les photopériodes très longues, mais, d'autre part, en photopériodes plus courtes, par l'accroissement de l'intensité lumineuse. Les faibles intensités prolongent l'état intermédiaire, ce qui se reflète particulièrement dans la cytologie de l'apex.

Nous avons précédemment étudié ([1]) l'évolution cytologique du *Chrysanthemum segetum* de la graine à l'inflorescence. Nous préciserons ici les modalités de l'action de diverses photopériodes sur la cytologie de l'apex.

Les plantes, cultivées en serre, ont toutes reçu 8 h de lumière naturelle; des photopériodes de différentes durées (12 h, 16 h, jour continu) ont été réalisées en ajoutant, à cette lumière naturelle, une lumière d'appoint, donnée par des tubes fluorescents déversant 500 à 600 lux sur les semis. Les plantes de même âge furent réparties en lots homogènes et soumises aux différentes photopériodes à des stades divers.

Le jour long favorise le passage au stade intermédiaire avec un maximum de rapidité pour le jour continu. En 24 h de lumière journalière, ce stade est acquis dès la dixième feuille, mais, par contre, l'apex possède 12 feuilles lorsqu'il l'atteint, sous 16 h de lumière quotidienne. Le *corpus* se développe énormément, les mitoses y sont fréquentes, mais cette activité ne gagne pas les cellules tunicales axiales. L'anneau initial demeure fonctionnel et continue à former des feuilles. La figure 1 montre l'état cytologique d'un apex, cultivé en jour continu, et ayant acquis la phase intermédiaire. Dans le *corpus* (*fig.* 1 *a*) et l'anneau initial (*fig.* 1 *b*) le chondriome est surtout formé de mitochondries et de chondriocomes relativement courts, les plastes sont rares, le rapport nucléoplasmique élevé et les vacuoles très fines. La *tunica* apicale axiale (*fig.* 1 *a*) possède, par contre, de grandes

vacuoles, souvent tannifères, des chondriosontes formant des filaments flexueux et quelques plastes. La technique de Brachet permet de mettre nettement en évidence l'activité des divers territoires de l'apex. La figure 2 témoigne de la faible teneur en acides ribonucléiques des deux assises tunicales axiales.

Sous 12 h de lumière quotidienne, le stade intermédiaire est acquis à la 14[e] feuille, il en est de même sous 8 h.

L'aspect cytologique des apex, cultivés sous différentes photopériodes, devient donc très rapidement identique : phase intermédiaire avec une *tunica* apicale axiale assez différenciée. Le *corpus* se différencie d'ailleurs à son tour, car le stade intermédiaire se maintient un temps assez long, 2 mois sous 24 h, 3 mois sous 16 h. La plante grandit et peut former jusqu'à 50 feuilles.

Nous avons suivi l'évolution ultérieure des apex sous les diverses photopériodes. Le stade préfloral est d'abord atteint, en jour naturel, lorsque la photopériode est de 14 h et l'intensité lumineuse très forte. D'autres apex ont subi, outre la fraction de photopériode de lumière naturelle (8 h) un appoint de lumière artificielle d'intensité relativement faible; ceux cultivés en jour continu, se dédifférencient plus tard, puis successivement, ceux cultivés sous 16 h (8 + 8), sous 12 h (8 + 4) et enfin sous 8 h, de lumière naturelle quotidienne sans appoint. L'initiation des protubérances florales a lieu dans le même ordre. Mais les fleurs s'épanouissent seulement en jour naturel long, en jour continu et en jour de 16 h. Elles avortent sous les photopériodes de durées inférieures. Les méristèmes floraux dégénèrent d'ailleurs, après s'être préalablement différenciés (*fig.* 4).

Il semble donc que le maintien à l'état intermédiaire corresponde à un phénomène d'inhibition de la floraison, provoqué par un appoint photopériodique d'intensité lumineuse insuffisante. *Il est intéressant de remarquer que les facteurs inhibant la floraison, provoquent une nette différenciation dans les territoires qui commandent justement le passage au stade préfloral, à savoir ici, les parties apicales axiales du méristème d'attente.*

Nous avons ensuite tenté de provoquer la floraison sur des apex ayant acquis le stade intermédiaire, à l'aide d'un appoint photopériodique de forte intensité (18 000 lux durant 8 h d'appoint, soit 16 h de photopériode). Huit photopériodes sont généralement suffisantes pour provoquer la dédifférenciation du méristème d'attente et l'initiation des premières bractées involucrales. La figure 5 montre une coloration de Brachet réalisée sur un apex ayant subi 8 photopériodes, avec appoint lumineux de forte intensité. Le stade préfloral est acquis et la quantité d'acides ribonucléiques est très importante dans l'ancien méristème d'attente. La cytologie révèle d'ailleurs son activation (*fig.* 6), le chondriome est plus homogène, les vacuoles sont fines et les nucléoles volumineux. Cependant, certains apex

ne se dédifférencient qu'après avoir reçu une quinzaine de photopériodes. Ces individus réagissent d'ailleurs en formant de grandes feuilles et une tige épaissie. L'examen cytologique de leur méristème révèle la présence

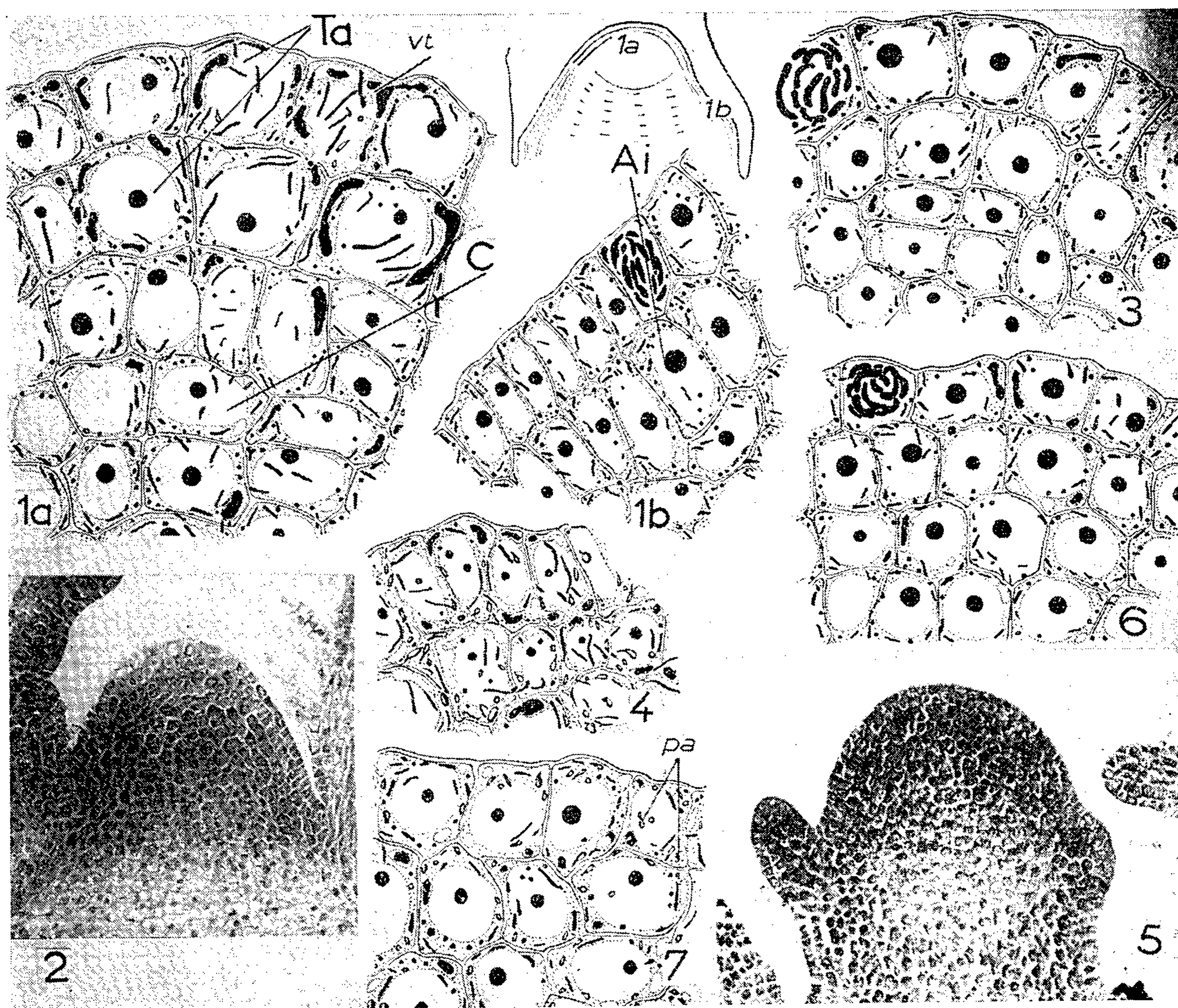


Fig. 1. — *Voir* texte.

Fig. 2. — Coloration de Brachet réalisée sur un apex au stade intermédiaire; noter la très faible teneur des assises tunicales en acides ribonucléiques.

Fig. 3. — Méristème d'attente d'un apex cultivé en jour naturel long et en voie de dédifférenciation.

Fig. 4. — *Voir* texte.

Fig. 5. — Coloration de Brachet sur un apex au stade préfloral montrant, par rapport à la figure 2, l'enrichissement apical en acides ribonucléiques.

Fig. 6. — *Voir* texte.

Fig. 7. — Région apicale axiale d'un apex de plante cultivée sous 16 h de photopériode avec appoint photopériodique de forte intensité et montrant la phase amylogène.

de nombreux amyloplastes. Cet état cytologique particulier (*fig.* 7) (phase amylogène) semble avoir une action frénatrice sur l'établissement des mitoses apicales.

La même expérience fut ensuite réalisée sur des apex très jeunes, pourvus de 3 à 4 feuilles. L'appoint photopériodique de forte intensité provoque

la formation d'individus vigoureux, à feuilles larges et épaisses, mais le stade préfloral n'est jamais obtenu avant la 12e feuille et la réalisation préalable d'un stade intermédiaire. Le *Chrysanthemum segetum* ne réagit donc à une photopériode longue et de forte intensité qu'après l'acquisition d'un matériel cellulaire suffisant.

Nous avons vu que l'initiation des protubérances florales a lieu, même sous une courte photopériode, bien que tardivement. Ce fait montre que, à la fin de sa vie, la plante, d'abord de jours longs, tend à devenir indifférente; mais cela prouve également qu'elle réagit, en passant au stade préfloral, puis floral, lorsque la somme de lumière reçue depuis la germination est devenue suffisante. L'obtention du stade préfloral après huit photopériodes de forte intensité semble d'ailleurs plaider en faveur de la même hypothèse. Ces expériences montrent en somme que, chez *Chrysanthemum segetum*, la durée de la photopériode de floraison peut être raccourcie car la diminution peut être compensée, dans une certaine mesure, par l'accroissement de l'intensité lumineuse.

(*) Séance du 9 juillet 1956.
(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1664

ALGOLOGIE. — *Sur la parthénogénèse du* Codium fragile (*Sur.*) *Hariot dans la Méditerranée*. Note (*) de M. **Jean Feldmann**, transmise par M. Roger Heim.

Le *Codium fragile* qui s'est naturalisé depuis quelques années dans la Méditerranée à Banyuls-sur-mer, y est représenté uniquement par des individus femelles qui se reproduisent par parthénogénèse.

Il y a quelques années s'est naturalisé à Banyuls-sur-mer (Pyrénées Orientales), devant le Laboratoire Arago, sur l'emplacement de l'ancien vivier détruit pendant la guerre, un *Codium*, inconnu jusqu'alors dans la Méditerranée, le *Codium fragile* (Sur.) Hariot.

Cette Algue, largement répandue dans le Pacifique tempéré Nord et Sud ainsi qu'au Cap Horn et au Cap de Bonne Espérance, est en outre connue de l'Atlantique Nord sur les côtes de Grande-Bretagne, de France, de Hollande, de Danemark et en Scandinavie. Son existence sur les côtes d'Europe paraît due à sa naturalisation remontant au XIXe siècle (1).

A Banyuls, le *Codium fragile* a attiré mon attention par son écologie très différente de celle du *Codium* dichotome le plus fréquent dans la Méditerranée [*Codium vermilara* (Olivi) Delle Chiaje]. Ce dernier est une espèce sciaphile qui ne se développe que dans les stations ombragées, sous les surplombs ou à une certaine profondeur, tandis que le *Codium fragile* vit à fleur d'eau et en plein soleil.

Observé régulièrement chaque année depuis plus de 6 ans, le *Codium fragile* est toujours abondant à Banyuls et il tend à se répandre en divers points de la côte des Albères.

Les premières observations sur le mode de reproduction des *Codium* sont dues à G. Thuret (1851) qui n'avait observé que des gamètes femelles qu'il considérait comme des zoospores, car il avait constaté leur développement direct sans fécondation.

La découverte de la sexualité hétérogamique des *Codium* à Naples par Berthold (1880) lui permit au contraire de reconnaître l'absence de parthénogénèse, ce qui a été récemment confirmé par M. Hartmann et J. Hammerling [2].

L'examen, au printemps et en été, de nombreux individus de *Codium fragile* de Banyuls, m'a montré qu'ils ne produisaient que des gamétocystes femelles. Un rameau de ces *Codium* placé dans un cristallisoir émet facilement pendant la nuit de nombreux gamètes femelles biflagellés, peu mobiles et non phototactiques. Ces gamètes arrondis ou ovoïdes, de taille variable, relativement grande, mesurent en moyenne 21-25 μ de large et 26-30 μ de long.

Peu après leur émission, tous les gamètes s'arrondissent, s'entourent d'une membrane et germent immédiatement en un court filament rampant d'où nait un filament dressé cylindrique à croissance relativement rapide au début et positivement phototropique.

Chez les *Codium*, le déterminisme du sexe est phénotypique et Hartmann et Hämmerling [2] ont montré que le même individu peut, au moins à certaines saisons, produire à la fois des gamétocystes mâles et femelles. Bien que je n'ai jamais observé de gamétocystes mâles, on pouvait craindre qu'il en existe sur les rameaux ayant produit des gamètes femelles et que ceux-ci aient été fécondés à l'insu de l'observateur.

J'ai pu m'assurer de la réalité de la parthénogénèse par l'examen de la germination de gamètes femelles produits par des gamétocystes isolés par dissection. Dans ces conditions leur déhiscence naturelle est souvent difficile à obtenir et il est nécessaire de libérer les gamètes mûrs par déchirure de la membrane du gamétocyste.

En attendant une vérification cytologique, on peut admettre que la méiose qui, chez le *Codium fragile* [3] s'opère normalement au moment de la gamétogénèse, n'a pas lieu à Banyuls et que c'est cette apoméiose qui entraîne la parthénogénèse constante de cette population.

Le comportement du *Codium fragile* à Banyuls paraît différent de ce qu'il est dans beaucoup d'autres régions. En Californie par exemple [4], les deux sexes sont également représentés et la fécondation s'effectue normalement. Il en est sans doute de même au Danemark où, d'après S. Lund [5], le *Codium fragile* est représenté à la fois par des plantes mâles

et femelles et par des individus intersexués avec dominance soit mâle soit femelle.

Comment expliquer l'origine de la population de *Codium fragile*, d'installation récente à Banyuls et uniquement formée d'individus femelles parthénogénétiques ? On pourrait admettre qu'elle dérive d'un unique individu exceptionnellement parthénogénétique et que ce caractère s'est conservé dans sa descendance. Mais il est plus vraisemblable de supposer que l'apoméiose et la parthénogénèse qui en résulte, ont été déterminées par les conditions écologiques de la Méditerranée assez différentes certainement de celles de l'Océan Pacifique et du Nord de l'Europe.

On connaît déjà d'autres exemples d'algues marines dont la sexualité ou le cycle d'alternance de générations sont différentes selon la situation géographique. L'étude du comportement du *Codium fragile* dans d'autres régions d'Europe permettrait peut-être de déterminer la cause de ces variations.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) P. C. Silva, *Journ. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 34, 1955, p. 567-577.

(2) *Publ. Staz. Zool. Napoli*, 22, 1950, p. 129-137.

(3) M. May Williams, *Proceed. Linn. Soc. N. South Wales*. 50, 1925, p. 98-111. Le *Codium* étudié par Miss Williams à Sydney sous le nom de *C. tomentosum*, est en réalité, d'après ses figures, le *C. fragile*.

(4) G. M. Smith, *Cryptogamic Botany*, 1, 2e éd., New York, 1955.

(5) *D. Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Skr. Biol. Medd.*, 15, 9, 1940, p. 1-37.

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Activité paroxystique du soma neuronique d'*Aplysia *sous l'effet de la strychnine.* (*Dérivation endosomatique des potentiels.*) Note (*) de Mme **Angélique Arvanitaki**, MM. **Nicolas Chalazonitis** et **Masanori Otsuka**, transmise par M. Albert Policard.

La strychnine amplifie les lentes ondes de dépolarisation et d'hyperpolarisation alternantes accompagnées de variations des caractéristiques électriques de la membrane somatique. A la dépolarisation se limite l'émission de pointes somatiques de fréquence élevée.

Les altérations typiques de l'activité neuronique déterminées par la strychnine ont pu être étudiées sur les somata géants d'*Aplysia faciata* (1) normalement susceptibles de conserver constants leur potentiel de membrane et les caractéristiques de leur activité, plus de 1 h après la pénétration d'une microélectrode de 1 à 2 μ de diamètre extérieur. Après l'application sur le ganglion du sulfate neutre de strychnine en solution dans l'eau de mer, à la concentration de 1 à 2 $^0/_{00}$, la latence des premiers effets a, pour les plus superficiels des somata, varié entre 30 s et quelques minutes.



Fig. 1.

A. Activité endosomatique (soma géant d'*Aplysia faciata*), 12 mn après l'application sur le ganglion viscéral d'une solution à 2 ‰ de sulfate de strychnine. Groupes de trois pointes maximales sur la lente onde de dépolarisation strychnique.

B. Même soma, 5 mn après A : à la place de la troisième pointe, avortée, se développe un ample prépotentiel.

Échelles : 40 mV ; 0,5 s.

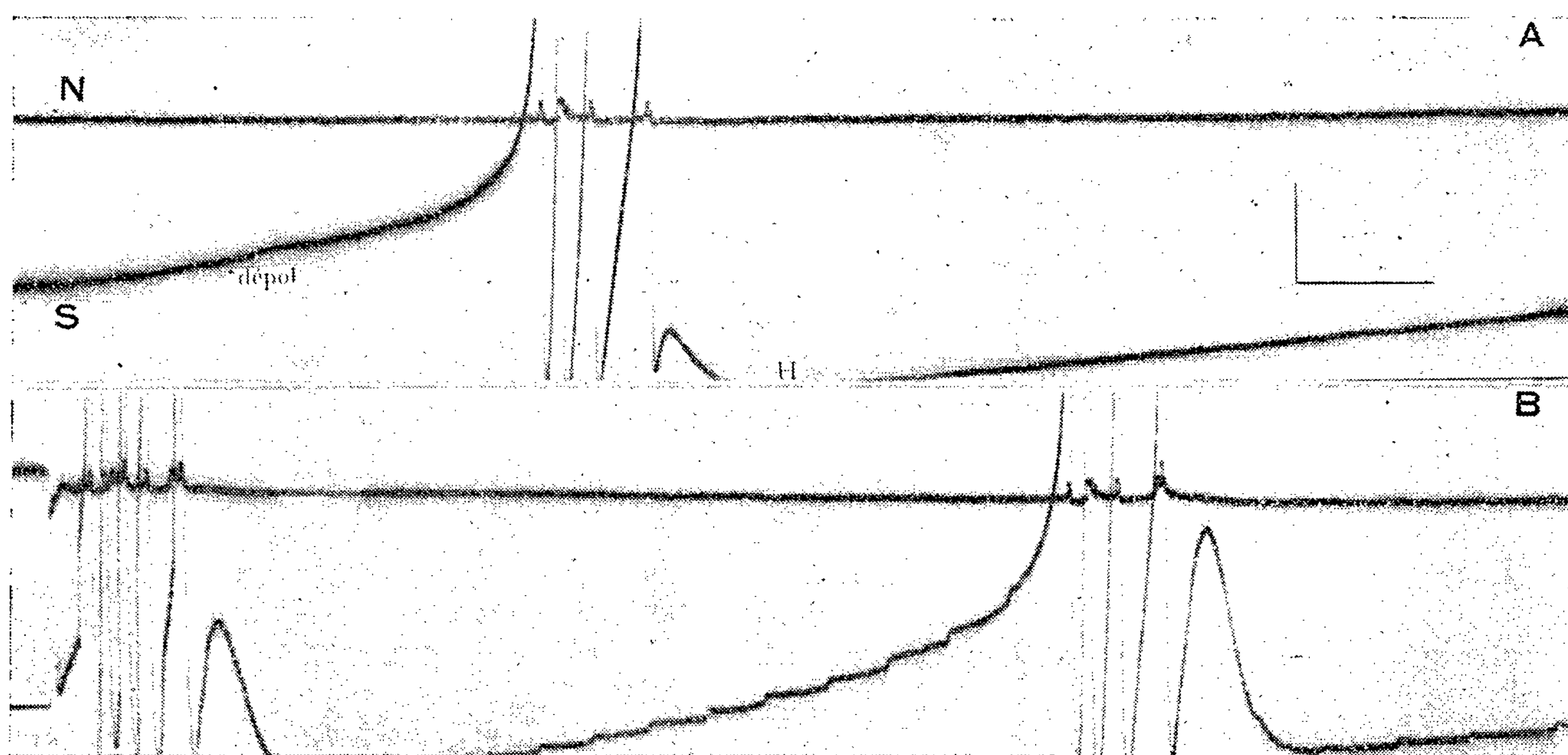


Fig. 2.

A. Dix minutes après application de strychnine, enregistrements simultanés de l'activité endosomatique (S) et de l'activité de l'axone efférent correspondant, dérivée sur le nerf (N). Une lente phase de dépolarisation (dépol) prélude au groupe de pointes maximales de fréquence élevée ; une lente phase d'hyperpolarisation (H) termine le groupe et ne disparaît que plusieurs secondes plus tard. De chacune des pointes somatiques, procède un influx efférent sur la voie cylindraxile.

B. A la suite d'une brève décharge de condensateur d'intensité juxtaliminaire appliquée sur les fibres nerveuses afférentes, une longue série de potentiels post-synaptiques d'excitation envahit le soma. La réponse du soma avait comporté une séquence de trois à quatre ondes strychniques dont les deux premières sont seules reproduites ici. Remarquer les variations de l'amplitude et du décours des p. p. s. e., suivant leur situation sur l'onde strychnique.

Échelles : 20 mV ; 0,5 s.

Les effets paroxystiques s'observent pendant les 20 premières minutes d'action : sur un potentiel de membrane de l'ordre de 60 mV, de lentes ondes de dépolarisation développent 5 à 20 mV en 0,5 à 1 s. Un groupe de 2 à 15 pointes maximales se greffe sur chacune des ondes, à la fréquence maximum de 40 à 10 s. Après un prépotentiel sous-liminaire terminal, une lente onde d'hyperpolarisation atteint un maximum de 10 à 20 mV, suivi d'un lent retour en 0,5 à 3 s, vers le potentiel de repos. L'ensemble du motif strychnique se réitère ainsi spontanément, avec une période de 5 à 10 s. Dans certains cas favorables ces altérations ont pu être étudiées sans afférences et superpositions de potentiels post-synaptiques d'excitation (p. p. s. e.) (*fig.* 1 et *fig.* 2 A).

La phase ascendante de l'onde strychnique manifeste le décours d'un mécanisme puissant d'autoactivation ainsi qu'en témoigne la fréquence élevée du groupe de pointes qu'elle déclenche [2] : de telles fréquences ne sont observables en effet qu'après un stimulus supramaximal, électrique ou mécanique. Une dépression de l'excitabilité accompagne au contraire la lente phase d'hyperpolarisation (accroissement du seuil aux stimuli directs et synaptiques). Simultanément varient les caractéristiques électriques dynamiques de la membrane somatique. Les altérations de la configuration (amplitude et vitesse de décours) des p. p. s. e. d'origine unitaire, en fonction de leur situation sur l'onde strychnique (*fig.* 2 B), témoigneraient ainsi des variations de la constante de temps de la membrane somatique.

Du point de vue fonctionnel, il est à retenir que de chaque motif strychnique de l'activité somatique procède un groupe d'influx efférents, dont la fréquence reproduit celle des pointes somatiques greffées sur chaque onde (*fig.* 2). L'activité efférente dérivée sur le nerf [3], révèle d'ailleurs ici, que plusieurs somata sont synchronisés sur le motif du soma porteur de la microélectrode.

Par le double effet de l'état de surexcitabilité accompagnant l'onde de dépolarisation et du bombardement synaptique à haute fréquence, auquel chaque soma actif soumet ceux avec lesquels il est fonctionnellement en connexion, sont assurés les mécanismes de potentiation élevée du moindre stimulus (mécanique ou électrique) atteignant toute unité de l'agglomération neuronique soumise à la strychnine (*fig.* 2 B).

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *Arch. Sc. Physiol.*, 9, 1955, p. 115-144.

(2) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *Bull. Inst. Océanogr.*, n° 1079, 1956, p. 1-36.

(3) A. Arvanitaki et N. Chalazonitis, *Arch. Sc. Physiol.*, 10, 1956, p. 110.

NUTRITION. — *Importance du placenta dans l'anabolisme protidique de la gestation. Cas des régimes pauvres en azote.* Note de Mlle **Geneviève Bourdel** et M. **Raymond Jacquot** (1), présentée par M. Robert Courrier.

La présence de placenta fonctionnels est la condition nécessaire et suffisante au maintien de bilans fortement positifs bien que l'apport alimentaire d'azote soit réduit au niveau de l'entretien.

Quel que soit son déterminisme initial, le maintien de l'anabolisme gravidique pendant la deuxième moitié de la gestation peut être attribué aux hormones placentaires (2). On doit se demander si ces hormones sont également responsables des facultés d'ajustement que présentent les mères vis-à-vis de régimes déficients. Nous rappelons qu'un apport d'azote calculé pour ne couvrir que le besoin d'entretien au repos sexuel permet une importante rétention azotée pendant la gestation (3). Autrement dit, une femelle qui ne possède que ses placenta est-elle aussi apte qu'une gestante vraie à s'adapter à un régime peu favorable ? Est-elle capable notamment de réaliser un gain d'azote avec un apport limité à l'entretien ? Pour le savoir, nous avons réalisé les essais suivants :

Une vingtaine de rattes adultes (200 g environ) et primipares sont mises en bilan et nourries *ad libitum* pendant 15 jours afin de déterminer leur besoin azoté d'entretien. Après quoi elles reçoivent pendant une longue période (6 semaines) une ration d'azote correspondant à ce besoin, les autres éléments du régime (glucides, lipides, sels et vitamines) étant alloués *ad libitum*. Puis, ces rattes sont accouplées et réparties en quatre lots :

Lot I. — Gestation normale : ablation de deux fœtus, le reste de la portée étant laissé en place; ces animaux sont des gestantes véritables ayant subi un choc opératoire comme les lots suivants.

Lot II. — Dissociation fœto-placentaire : ablation de tous les fœtus en laissant en place tous les placenta.

Lot III. — Dissociation fœto-placentaire avec castration.

Lot IV. — Interruption de gestation par ablation de l'œuf entier.

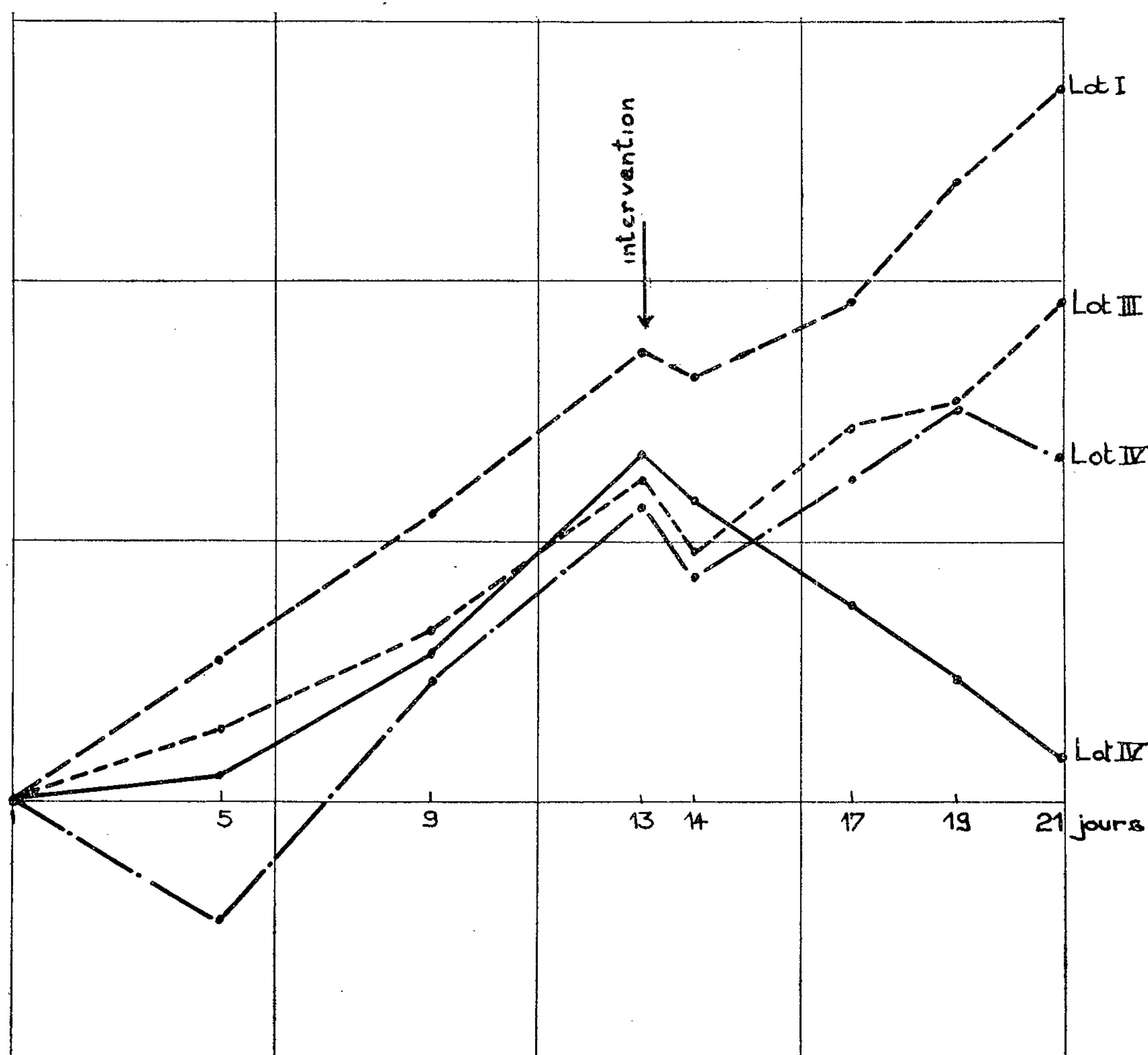
Variations de poids vif. — Durant l'ensemble des prépériodes (8 semaines en tout), le poids est pratiquement stationnaire et, en moyenne, l'augmentation n'est que 2 %. Les variations pondérales au cours de la gestation sont indiquées dans le tableau I.

On peut distinguer trois périodes qui se caractérisent ainsi :

— Avant les interventions (du 1er au 13e jour) : augmentation de poids, régulière dans les lots I, II et IV, précédée d'une légère baisse dans le lot III;

TABLEAU I.

Variations de poids au cours de la gestation
(*en % d'augmentation par rapport au poids à l'accouplement*).



— Au moment des interventions : chute de poids faible et très passagère selon l'importance des opérations;

— Après les interventions (du 15e au 21e jour) : nouveaux gains de poids dans les lots I, II et III, chute de poids et retour au poids primitif dans le lot IV.

Bilans azotés. — Au cours de la prépériode de 6 semaines l'institution du régime limité en azote entraîne tout d'abord des bilans nettement déficitaires. Puis, l'organisme s'adapte au niveau de l'entretien et les bilans redeviennent faiblement positifs. Dans l'ensemble, cette prépériode se solde par une perte moyenne de 2,6 mg d'azote par jour. Le tableau II rend compte de la cinétique des rétentions azotées au cours de la gestation.

Dans ces essais, on trouve à nouveau une bonne concordance entre les variations du poids vif et celles du bilan azoté. Dans la première moitié de la gestation, on note déjà les manifestations d'un anabolisme certain : en 12 jours les gestantes augmentent leur poids de 6 à 9 %, alors que la variation moyenne pendant 12 jours de prépériode n'atteint pas 0,5 %.

TABLEAU II.

Rétention d'azote pendant la gestation (en mg/j).

	Jours.	Lot I.	Lot II.	Lot III.	Lot IV.
Avant interventions	0-4	12	6	— 4	13
	5-8	16	11	14	23
	9-12	15	9	8	27
TOTAL	p. 12 j.	172,0	104,0	74,0	255
Après interventions	15-16	4	23	16	— 6
	17-18	16	17	11	— 4
	19-20	22	17	11	8
TOTAL	p. 6 j.	82	114	76	4,0

La quantité moyenne d'azote retenu est de 151 mg d'azote, tandis que pendant le même laps de temps avant l'accouplement on observe une perte moyenne d'azote de 31 mg environ. On peut donc insister à nouveau sur le caractère précoce de l'anabolisme gravidique, et cela malgré une importante restriction d'azote.

Après les interventions qui, rappelons-le, se situent au début de la croissance fœtale, le rôle des placenta apparaît clairement, puisque les facultés anabolisantes des lots I, II et III sont très comparables, alors que le lot IV manifeste un retour à l'état antérieur.

Or, le seul facteur commun des trois premiers lots est la présence de placenta fonctionnels.

Il existe néanmoins quelques différences sensibles dans l'intensité des phénomènes anaboliques. C'est ainsi que le lot III accuse une rétention faible avant l'intervention, que la quantité d'azote retenu après intervention est plus faible chez les gestantes (lot I) que chez les animaux privés de fœtus (lot II).

Il se confirme donc que l'anabolisme gravidique est essentiellement lié aux possibilités qu'a l'organisme maternel de répondre au stimulus des hormones de la gestation. Cette plasticité relève de la mise en jeu plus ou moins harmonieuse de facteurs multiples et complexes.

En bref, la présence de placenta fonctionnels semble nécessaire et suffisante au maintien de l'anabolisme gravidique qui se manifeste en dépit de conditions nutritionnelles défavorables.

(1) Avec la collaboration technique de Mme M. A. de Saintaurin.

(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 552.

(3) *Arch. Sc. Physiol.*, 10, 1956, p. 173-193.

NUTRITION. — *Influence de l'alcool éthylique sur le bilan azoté chez le Rat.* Note (*) de M. **Jean Causeret**, M[lle] **Denise Hugot** et M. **Michel Flanzy**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'administration d'une dilution d'alcool éthylique de 10° ou d'un vin naturel de même titre, à des rats soumis à un régime contenant 11 % de protides, exerce tout d'abord un effet défavorable sur la balance azotée. Mais en quelques jours, cette dernière reprend une valeur normale.

Dans une Note antérieure ([1]), nous avons montré que, chez le Rat, l'alcool éthylique (sous forme de dilution alcoolique de 10° ou de vin), ne modifie pas la perte intestinale d'azote endogène, mais provoque transitoirement une augmentation de la perte rénale; cette augmentation ne paraît due ni à un simple effet de « lavage » de l'urée préexistante du sang et des tissus, ni à la sous-alimentation à laquelle se soumettent spontanément les animaux ([2]).

Dans ce nouveau travail, nous avons repris l'étude de l'influence de l'alcool sur le bilan azoté chez des animaux soumis, non plus à un régime ternaire, mais à un régime contenant une source de protides.

L'expérience, d'une durée totale de 35 jours, a porté sur 22 rats mâles de 200 à 300 g, répartis en quatre lots. Ces lots ont été d'abord soumis, pendant 8 jours, à un régime ternaire à base d'*amidon* (50 %), de *saccharose* (32 %), d'*huile d'arachide* (12 %), de *mélange salin de Hubbel* (4 %), d'*agar-agar* (2 %) et de *vitamines*; la teneur en azote de ce régime n'était que de 0,04 %. Puis, après une phase de réparation, les animaux reçurent durant 23 jours un régime protidique à base de *peptone* (10 %), d'*amidon* (45 %), de *saccharose* (27 %), d'*huile d'arachide* (9 %), de *levure de bière sèche* (5 %), de *mélange salin de Hubbel* sans carbonate de calcium (2 %) ([3]) et d'agar-agar (2 %). Ce régime contenait 1,83 % d'azote (soit environ 11,4 % de protides).

L'expérience a été conduite suivant le schéma ci-dessous :

Alimentation ternaire.

1er-3e jours	Période d'accoutumance au régime ternaire
4e-8e »	Pas de boisson, nourriture *ad libitum*, détermination du bilan azoté

Alimentation protidique.

1er-3e jours	Période d'accoutumance au régime protidique
4e-8e »	Pas de boisson, nourriture *ad libitum*, détermination du bilan azoté (1re période)
9e-13e »	Administration de boissons (sauf aux témoins), consommation de nourriture alignée sur celle des sujets qui reçoivent une boisson alcoolique ([4]), détermination du bilan azoté (2e période)
14e-18e »	Id. (3e période)
19e-23e »	Id. (4e période)

L'administration des boissons pendant les trois dernières périodes d'alimentation protidique a été réalisée dans les conditions suivantes :

Lot I (6 sujets témoins) : pas de boisson.

Lot II (6 sujets) : 6 ml pour 100 g de poids et par jour d'eau distillée, en deux intubations.

Lot III (5 sujets) : 6 ml pour 100 g de poids et par jour d'une dilution d'alcool à 10° dans l'eau distillée, en deux intubations.

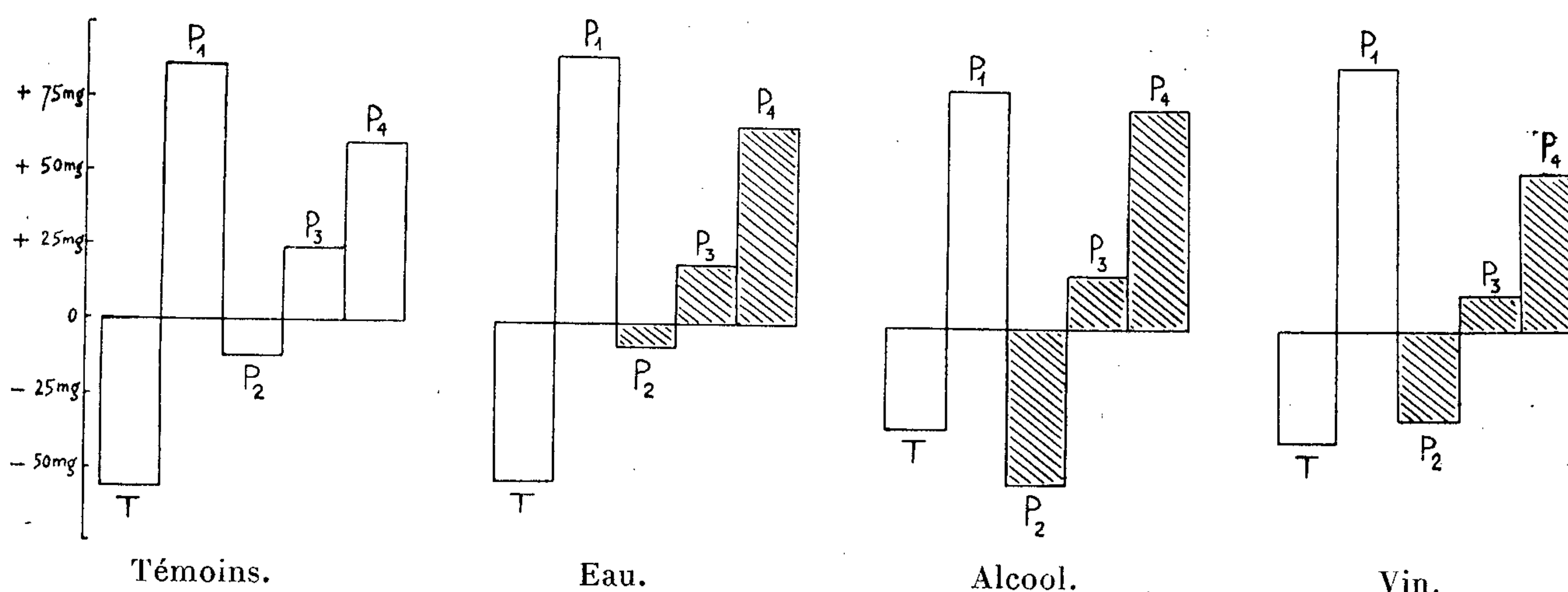
Lot IV (5 sujets) : 6 ml pour 100 g de poids et par jour d'un vin rouge naturel de macération complète (vin de Treilles) ramené à 10°, en deux intubations.

	Boissons administrées.	N ingéré (mg/jour).	N fécal (mg/jour).	N urinaire (mg/jour).	N éliminé (mg/jour).	Balance azotée (mg/jour).
Lot I (témoins) :						
Alim. ternaire......	o	6,96	18,23	45,25	63,48	—56,52
Alim. protidique :						
1re période.......	o	256,81	39,57	131,16	170,73	+86,08
2e »	o	108,80	18,19	103,32	121,51	—12,71
3e »	o	156,40	17,78	114,78	132,56	+23,84
4e »	o	217,60	32,33	124,30	156,63	+60,97
Lot II (eau) :						
Alim. ternaire......	o	6,32	13,77	45,81	59,58	—53,26
Alim. protidique :						
1re période.......	o	246,16	31,30	124,25	155,55	+90,61
2e »	+	108,80	15,57	101,92	117,49	— 8,69
3e »	+	156,40	18,84	116,88	135,72	+20,68
4e »	+	217,60	25,29	125,05	150,34	+67,26
Lot III (alcool) :						
Alim. ternaire......	o	3,78	11,95	26,00	37,95	—34,17
Alim. protidique :						
1re période.......	o	275,83	45,30	150,59	195,89	+79,94
2e »	+	104,44	16,52	140,70	157,22	—52,78
3e »	+	163,20	28,89	115,36	144,25	+18,95
4e »	+	224,94	34,80	115,75	150,55	+74,39
Lot IV (vin) :						
Alim. ternaire......	o	4,14	13,68	27,64	41,32	—37,18
Alim. protidique :						
1re période.......	o	252,96	44,97	118,65	163,62	+89,34
2e »	+	107,44 (*)	23,01	114,59	137,60	—30,16
3e »	+	145,79 (*)	34,05	99,68	133,73	+12,06
4e »	+	207,53 (*)	41,64	112,80	154,44	+53,09

(*) Compte non tenu de la faible quantité d'azote apportée par le vin, quantité qui peut être négligée.

L'examen des résultats obtenus (*voir* tableau et figure) conduit aux conclusions suivantes :

1° Dans les conditions où nous nous sommes placés, l'administration d'alcool dilué ou de vin abaisse tout d'abord la balance azotée. Cette action ne résulte pas du fait que les animaux restreignent spontanément leur consommation de nourriture dès qu'ils reçoivent de l'alcool ou du vin. En effet, leur balance azotée est moins favorable que celle des témoins ingérant une quantité identique de nourriture; elle atteint même une valeur aussi négative ou plus négative qu'au cours de l'inanition azotée.



Évolution de la balance azotée au cours du temps.
T, période d'alimentation ternaire sans administration de boissons;
P_1, P_2, P_3, P_4, 1re, 2e, 3e et 4e périodes d'alimentation protidique.
(Les parties hachurées correspondent aux périodes d'administration de boissons.)

2° L'effet défavorable de l'alcool ou du vin sur la balance azotée présente un caractère transitoire : en quelques jours au maximum, la balance devient comparable à celle des témoins ou des sujets qui reçoivent de l'eau.

3° Nous n'avons pas retrouvé l'abaissement de la balance azotée, dû à l'administration d'eau, qui avait été observé en inanition azotée.

(*) Séance du 9 juillet 1956.
(1) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 619.
(2) *Ann. Technol. Agric.*, **5**, 1956, p. 319.
(3) La peptone apportait une quantité suffisante de calcium.
(4) Les rats qui reçoivent une boisson alcoolique réduisent leur consommation de nourriture dans une proportion qui, au début, est supérieure à celle qui suffirait à compenser l'apport calorique de l'alcool.

ENDOCRINOLOGIE. — *L'antagonisme épiphyso-hypophysaire. Étude* in vitro *par la méthode de E. Wolff.* Note de Mme **Anne Moszkowska**, présentée par M. Robert Courrier.

L'épiphyse embryonnaire du Poulet est capable *in vitro* de diminuer et même d'annuler l'action gonadostimulante de la préhypophyse embryonnaire sur la gonade mâle du même âge.

Dans un travail antérieur [1] nous avons étudié *in vitro* l'effet gonado-stimulant d'hypophyses embryonnaires de Poulet mises en culture au seizième jour de l'incubation. L'action hypophysaire sur la gonade mâle du même âge se traduit par un élargissement des cordons sexuels, une augmentation du nombre des cinèses goniales et par la formation de tubes sexuels munis d'une lumière. Le nombre d'hypophyses nécessaires pour obtenir une réaction nette est de quatre, le temps de culture est de 3 jours.

Dans le présent travail, en utilisant le même test de mise en évidence de l'activité gonadostimulante, nous avons étudié l'action de l'épiphyse embryonnaire sur l'ensemble hypophyse-gonade.

L'épiphyse embryonnaire, mise seule en culture, poursuit sa différenciation, qui se traduit par un resserrement des follicules et par l'apparition de grains de mélanine quand le temps de culture se prolonge. L'épiphyse cultivée au contact des gonades embryonnaires mâles ou femelles produit un effet trophique banal, comme n'importe quel tissu tel que : muscle cardiaque, fragment de foie ou de rein, mais n'exerce aucune action spécifique. Des épiphyses mises au contact de l'ensemble hypophyse-gonade mâle, et en nombre varié, agissent au contraire d'une manière spécifique et avec une intensité plus ou moins marquée.

Groupe 1. — Des gonades mâles de 16 jours sont cultivées en contact avec quatre lobes céphaliques hypophysaires, lesquels sont à leur tour chacun en contact avec une épiphyse du même âge (quatre épiphyses en tout). Après 3 jours de culture les trois organes sont soudés et bien vivants, les épiphyses poursuivent leur autodifférenciation qui se traduit par un resserrement des follicules. Le pigment semble moins abondant que dans des cas de culture d'épiphyse seule. Les hypophyses sont riches en cinèses et des cellules Mac Manus positives y sont présentes.

Sur 14 cas étudiés, l'action gonadostimulante des hypophyses semble nettement atténuée dans cinq cas. Dans sept cas, elle est modérée, les gonades présentent des cordons sexuels assez larges et rectilignes mais les tubes creusés de lumière font défaut. Enfin dans deux cas le pouvoir gonadostimulant des lobes hypophysaires céphaliques semble intact, les gonades sont même exceptionnellement riches en tubes et en cinèses goniales (dans ces deux cas la durée de culture est seulement de 2 jours et demi).

Groupe 2. — Des gonades mâles de 16 jours sont cultivées au contact de quatre lobes hypophysaires céphaliques entourés au total de cinq à six épiphyses du même âge (au cours de l'expérience les organes mis en présence se sont soudés). Dans plusieurs cas les épiphyses sont découpées en deux ou trois fragments. Cela ne nuit pas à leur vitalité : bien au contraire cette intervention semble être favorable à l'activité épiphysaire *in vitro*.

Sur sept cas, on en observe quatre où l'action gonadostimulante de l'hypophyse semble complètement annulée : la gonade cultivée de cette manière ne diffère guère des gonades témoins cultivées soit seules soit au contact d'épiphyses seulement. Dans les trois autres cas, la gonade reste encore sous l'influence gonadostimulante de l'hypophyse, mais d'une manière atténuée.

Groupe 3. — Des gonades mâles de 16 jours sont cultivées au contact de quatre lobes hypophysaires céphaliques, chaque lobe céphalique étant accompagné de deux épiphyses entières (au total huit épiphyses).

Sur sept cas étudiés : trois présentent une inhibition totale de l'activité gonadostimulante, dans deux cas l'activité de l'hypophyse est modérée, dans deux autres cas on constate la présence de rares tubes munis de lumière.

Groupe 4 : Témoins. — D'une part, des gonades sont cultivées uniquement au contact de lobes hypophysaires céphaliques : dans 14 cas sur 15, nous observons la stimulation caractérisée par la présence de tubes sexuels munis de lumière. D'autre part, nous avons ajouté dans trois cas, à l'ensemble gonade-hypophyse, des fragments de substance cérébrale ou de rein; dans ces conditions l'activité hypophysaire *in vitro* n'est nullement diminuée.

L'épiphyse embryonnaire est donc capable *in vitro* de diminuer l'activité gonadostimulante de l'hypophyse embryonnaire du même âge.

Il semble que l'intensité de l'action épiphysaire est en rapport avec le nombre et la forme sous laquelle l'épiphyse est mise au contact de l'hypophyse, la fragmentation de l'épiphyse favorisant son action inhibitrice sur l'hypophyse.

(1) *Arch. d'Anat. micros. et Morphol. exp.*, 45, 1956, p. 65.

BIOLOGIE. — *Observations éthologiques sur la « fourmi à miel » française* Proformica nasuta Nyl. Note de M. **Robert Stumper**, présentée par M. Maurice Caullery.

La Camponotinée *Proformica nasuta* Nyl., considérée par C. Emery comme simple sous-genre de *Formica*, est, selon L. Berland (1) et J. Bondroit (2), assez rare en France. Elle est signalée sur les collines méridionales du Massif Central et des Cévennes. Ces auteurs ne mentionnent pas le rôle de réservoirs vivants à miel de ses grandes ouvrières, dont parle A. Forel (3), à propos de *Proformica nasuta* var. *striaticeps*, provenant des environs de Salonique. Forel y indique que les grandes ouvrières ont souvent l'abdomen très distendu par le contenu du jabot,

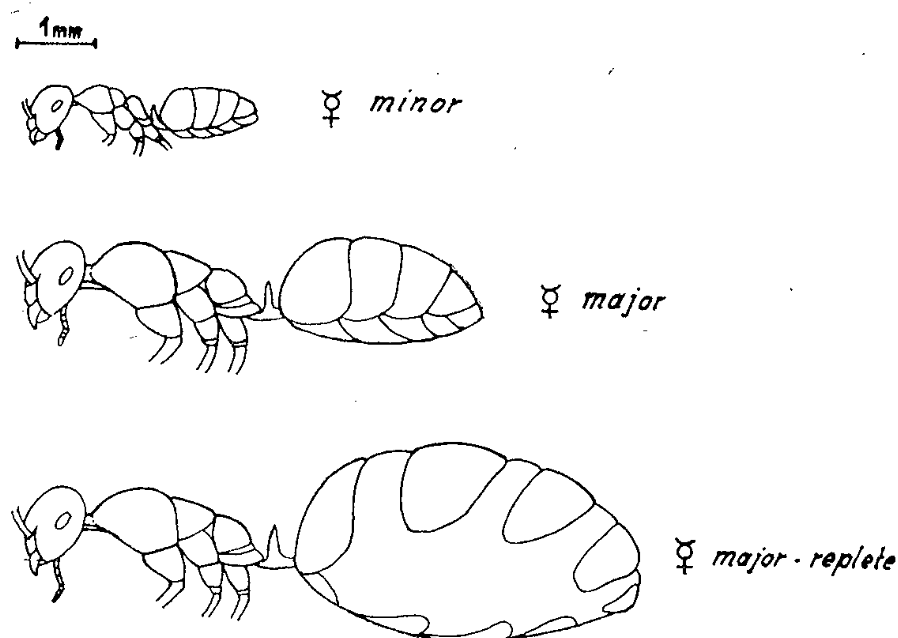
paraissant ainsi servir d'outres à provision, comme les grandes ☿ ☿ des célèbres fourmis à miel américaines *Myrmecocystus melliger* et *M. horti deorum*.

Dans une étude détaillée, Ed. Meyer ([4]) a donné des précisions intéressantes sur l'éthologie de *Proformica nasuta* de la Russie méridionale, où elle abonde dans certaines régions du Caucase et de la Crimée. Ayant trouvé cette espèce dans les Alpes-Maritimes, nous en avons profité pour en étudier l'éthologie et, si nous avons, en général, pu confirmer les observations d'E. Meyer, nous avons pu apporter quelques précisions et points de vue nouveaux, par des recherches sur les représentants français de cette fourmi à miel.

H. Kutter avait rencontré cette espèce, en 1954, sur des collines sèches près de Gap; nous l'avons trouvée, à diverses reprises, en 1954, 1955 et 1956 sur le plateau de Caussols (Alpes-Maritimes). Ce curieux plateau (altitude 1100 m) est un « causse » désert, bosselé, crevassé et formant une véritable plaine de rochers calcaires, à végétation clairsemée, discontinue (buis, thym, chênes, etc.). *Proformica nasuta* y forme des colonies assez nombreuses, moyennement peuplées (300-10 000 individus), localisées sous des pierres, en bordure de la plaine de rochers. Tout comme les fourmis à miel américaines, *P. nasuta* habite des régions xérothermiques à climat aride, à courtes périodes de végétation, suivies d'une longue période de sécheresse. Pendant celle-ci, les individus mellifères serviraient de réservoirs vivants aux congénères du nid. En juin 1955, nous avions trouvé cinq colonies, chacune monogyne, mais renfermant un petit nombre de macroergates-replètes (= fourmis à abdomen fortement distendu). En mai 1956, nous y avons trouvé sept colonies, également monogynes, mais *sans* fourmis-réservoirs. Après le rude hiver 1955-1956, les fourmis ne commençaient à ce moment qu'à sortir et n'avaient pas encore l'occasion de fourrager. Aux alentours des nids, on remarquait, chaque fois, les petites ouvrières *nasuta*, mais aucun des *grands* individus, confinés au nid.

Les observations en nid artificiel ont montré qu'en général les grandes ouvrières ne s'alimentent pas elles-mêmes, mais que ce sont les microergates qui partent à la recherche de la nourriture (liquides sucrés); elles transversent le contenu de leur jabot, par régurgitation, dans celui des grandes ☿ ☿, dont une partie seulement, se prêtant à ce jeu, l'absorbe abondamment, au point de devenir des individus difformes, réservoirs vivants à miel. On admet que ceux-ci nourrissent ensuite, pendant les périodes de disette, les autres individus de la colonie, comme l'a observé E. Meyer. Nos observations diffèrent de celles de Meyer, en ce que nous n'avons constaté que rarement des scènes de régurgitation entre replètes et ouvrières normales; les replètes gardent leur provision de miel pendant des semaines ([5]) et elles ne la cèdent pour ainsi dire pas, à tel point que

leur rôle de réservoirs vivants pour les congénères nous semble problématique. Ce rôle nous paraît d'autant plus incertain que le nombre de ces réservoirs demeure étonnamment petit, environ 2 % de la population, et que l'on peut ainsi se demander si la quantité de nourriture emmagasinée suffirait réellement pour satisfaire aux besoins vitaux des 98 % de la colonie pendant les longs mois de sécheresse.



Proformica nasuta est une espèce à polymorphisme très accentué. La figure ci-dessus montre : 1° une petite ouvrière (2,5 mm); 2° une grande ouvrière normale (6,5 mm) et 3° une grande ouvrière à abdomen distendu, la forme replète selon Wheeler. Nous avons dénombré le contenu recueilli de nos sept nids, soit en total 1303 individus, en les classant selon leur taille. Le tableau suivant donne la répartition centésimale des ouvrières selon la longueur, avec indication de leurs poids moyens respectifs, ainsi que de leur teneur absolue *et relative* en acide formique.

Répartition des ouvrières de Proformica nasuta.

Longueur (mm).	Proportion (%).	Poids individuel (mg).	Poids d'acide formique par individu (mg).	Proportion relative en acide formique (en % du poids individuel).
2,5–3........	17,6	0,51	0,0135	2,6
3 –4........	55,9	0,83	0,0125	1,5
4 –5........	15,9	1,83	0,041	2,2
5 –6........	5,4	4,06	0,077	1,9
6 –7........	4,1	6,94	0,139	2,0
7 –7,5......	1,1	10,1	0,121	1,2

Les reines *nasuta* ont 8 mm de longueur et un poids de 14,5 mg; il semble exister aussi des microgynes de 6 mm de longueur.

La proportion de réservoirs, trouvée en nids naturels, n'excède pas 2,3 % : en nids artificiels, même en offrant de la nourriture en surabondance,

elle ne dépasse guère 3,5 %. Les fourmis-réservoirs se recrutent exclusivement parmi les grandes ouvrières, qui peuvent doubler leur poids par absorption massive de miel (14 mg contre 7,2 mg), en devenant ainsi replètes. La population des nids de *P. nasuta* se compose essentiellement de petites ouvrières; ainsi les ouvrières de 2,5 à 4 mm de longueur forment 73,5 %, les moyennes (4-6 mm) 21,3 % et les grandes (6-7,5 mm) 5,2 % de la population. De ces 5,2 %, la moitié tout au plus se prête au rôle de mellifères. En raison de cette disproportion, on ne peut que formuler un certain scepticisme au sujet du rôle effectif ou persistant de ces réservoirs. De nouvelles observations seront sans doute nécessaires avant de pouvoir se prononcer sur ce point intéressant de la vie de la fourmi à miel française. La supposition que les replètes serviraient éventuellement de réservoirs d'eau n'a pu être confirmée par nos expériences. A noter que l'on trouve parfois des ouvrières-replètes chez nos espèces normales *Lasius niger* et *Plagiolepis pygmaea*, mais, chez ces espèces, les replètes constituent des exceptions, alors que, chez *Proformica nasuta*, leur présence est régulière, du moins pendant la bonne saison, où les petites ouvrières vont s'approvisionner sur les pucerons, les gallinsectes ou en exsudations sucrées végétales.

(1) L. Berland, *Hyménoptères*, dans R. Perrier, *Faune de France*, 7, p. 167.
(2) *Ann. Soc. Entomol. France*, 87, 1918, p. 40.
(3) *Bull. Soc. Vaudoise Sc. nat.*, 5e série, 47, 1911, p. 352.
(4) *Biolog. Zentralbl.*, 43, 1923, p. 353-404.
(5) On doit se demander pourquoi le contenu sucré du jabot ne fermente pas à la longue. (Action inhibitrice des sécrétions salivaires et prédigestives ?)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action de la dicarnitine et de la carnitine synthétiques sur la croissance du tibia cartilagineux d'embryon de poulet, cultivé en milieux synthétiques.* Note de Mme **Madeleine Kieny**, présentée par M. Maurice Caullery.

La dicarnitine et la carnitine synthétiques se sont révélées très favorables au développement *in vitro* des tibias cartilagineux cultivés en milieux synthétiques. Leurs effets macroscopiques sont identiques à ceux obtenus avec l'acide para-aminobenzoïque.

S. Liébecq-Hutter a montré (1) que la dicarnitine racémique permet une certaine amélioration de la croissance linéaire des tibias et des fémurs de l'embryon de poulet cultivés *in vitro*, suivant la technique de Fell et Robison.

La méthode de culture d'organes en milieux synthétiques (2) permet de préciser le rôle de la dicarnitine et de la carnitine synthétiques dans la croissance linéaire et pondérale des tibias d'embryon de poulet.

1. *Action de la dicarnitine.* — Explantés sur le milieu de base, composé de gélose, de liquide de Tyrode additionné de six acides aminés (arginine, cystéine, méthionine, lysine, acide glutamique et histidine), les tibias, prélevés après sept jours d'incubation, s'allongent de 20 % et leur poids augmente de 13 %.

L'addition de dicarnitine (dichlorure du carnitate de carnitine) aux concentrations de 7.10^{-6} M et de 2.10^{-5} M permet une croissance linéaire respectivement de 30 et de 38 % et une croissance pondérale respectivement de 30 et de 39 %.

2. *Action de la carnitine.* — A concentrations molaires égales, la carnitine (chlorure de *dl*-carnitine) permet les mêmes croissances linéaires et pondérales que la dicarnitine.

L'action favorisante de ces deux substances sur la croissance des tibias se rapproche de celle de l'acide paraaminobenzoïque, qui a été rapportée dans une Note antérieure ([3]). En effet, les tibias témoins, cultivés sur le milieu de base additionné d'acide paraaminobenzoïque accusent une augmentation linéaire de 32 % et une augmentation pondérale de 30 %.

La dicarnitine et la carnitine sont donc, pour le tibia embryonnaire, des substances de croissance capables de remplacer l'acide paraaminobenzoïque dans son action, voire de le surpasser, lorsqu'on les emploie à forte concentration. Toutefois, les effets favorables de la dicarnitine et de l'acide paraaminobenzoïque ne s'ajoutent pas lorsqu'on les utilise simultanément.

([1]) S. Liebecq-Hutter, *Vœding*, **16**, 1955, p. 791.

([2]) E. Wolff, K. Haffen, M. Kieny et E. Wolff, *J. of Embryol. and exp. Morph.*, **1**, 1953, p. 55-84.

([3]) M. Kieny, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1920.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du solvant sur la mutarotation des sucres : Action comparée des alcools méthylique, éthylique, propylique et isopropylique.* Note de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun**, présentée par M. René Fabre.

La mutarotation des différents sucres : glucose, fructose, galactose, maltose, est plus lente en solutions alcooliques qu'en solution aqueuse; pour chacun des quatre alcools étudiés, le pouvoir rotatoire limite *augmente algébriquement* dans le cas du glucose et du fructose, et *diminue* pour le galactose et le maltose.

Nous avons montré précédemment ([1]) qu'en présence d'alcool méthylique à différentes concentrations, le glucose, le fructose, le galactose, le maltose évoluent vers leur équilibre optique plus lentement qu'en solution aqueuse, la vitesse de mutarotation étant fonction décroissante

de la richesse en alcool. Le pouvoir rotatoire limite est lui-même modifié, dans le sens des arcs croissants pour le glucose et le fructose, des arcs décroissants pour le galactose et le maltose; ce déplacement de $[\alpha]_D$ augmente avec la richesse alcoolique des solutions, mais ne dépend pas de la concentration du sucre, dans les limites où nous avons pu opérer (concentration du sucre, de 0,5 à 8 g %; richesse alcoolique, 0 à 50 %). La modification est d'ailleurs réversible par simple dilution aqueuse.

Il nous a paru intéressant de reprendre une étude similaire en remplaçant le méthanol par ses homologues supérieurs et nous donnons ici les résultats obtenus dans la comparaison de l'action du méthanol, de l'éthanol, du propanol et de l'isopropanol sur les trois oses, glucose, fructose, galactose et sur un oside réducteur, le maltose.

Des essais préliminaires nous ont permis de constater que pour les divers mélanges eau + éthanol, eau + propanol, eau + isopropanol, comme pour les mélanges eau + méthanol, l'influence du solvant sur la vitesse de mutarotation et sur le pouvoir rotatoire limite est d'autant plus importante que la proportion d'alcool est plus élevée, mais que le pouvoir rotatoire final est indépendant de la concentration du sucre.

En raison de la faible solubilité des sucres, galactose et maltose surtout, dans les mélanges d'eau et d'alcools, nous avons utilisé ces deux sucres à la concentration maximum de 2 g % et nous n'avons pas dépassé 60 % pour la richesse en alcools. Pour le glucose et le fructose, la plus grande concentration de chacun des deux sucres a été de 2,50 g %, avec des richesses alcooliques allant jusqu'à 80 %.

Nous indiquons, dans les tableaux ci-après, les variations, au cours du temps, du pouvoir rotatoire et la valeur limite de celui-ci une fois atteint l'équilibre optique.

Il ressort de ces tableaux que, pour les quatre sucres étudiés, et pour les divers alcools utilisés dans les conditions de concentrations et de température indiquées, la vitesse de transformation des formes α et β l'une dans l'autre est diminuée en présence de ces alcools et cela d'autant plus que le nombre d'atomes de carbone de la molécule d'alcool est plus faible, les deux alcools propylique et isopropylique ayant sensiblement la même action; il faut donc chercher en dehors des différences de viscosité des liqueurs la raison du retard observé, le coefficient de viscosité des mélanges eau-alcools augmentant lorsqu'on passe du méthanol à l'éthanol puis au propanol.

Quant au pouvoir rotatoire limite, il est également modifié en présence d'alcool; quel que soit l'alcool utilisé, $[\alpha]_D$ augmente algébriquement pour le glucose et pour le fructose (dont le coefficient de température est nul ou positif), diminue au contraire dans le cas du galactose et du maltose (qui ont tous deux un coefficient de température négatif); l'amplitude du

Temps (mn).	Pouvoir rotatoire. Eau.	Méthanol.	Éthanol.	Propanol.	Isopropanol.
I. Glucose : 2,50 g dans 100 cm³. Richesse alcoolique : 80 %. $t = 23°$.					
5	81,2	–	–	–	–
10	75,9	88,4	86,5	83,5	83,7
20	70,5	82,6	79,4	77,8	77,9
30	–	78,5	75,8	74,4	74,2
40	64,7	75,4	73,5	72,0	72,1
60	60,1	72,2	70,9	69,2	69,3
120	53,9	68,9	65,5	63,8	63,6
360	52,9	65,6	64,8	61,4	61,5
1 440	52,5	64,2	61,3	57,5	57,6
2 880	52,5	62,1	60,0	57,1	57,2
II. Fructose : 2,50 g dans 100 cm³. Richesse alcoolique : 80 %. $t = 24°$.					
5	—102,6	—118,0	—115,8	—108,4	—108,2
10	— 94,4	—108,1	—103,9	— 97,5	— 97,6
15	— 90,4	—100,6	— 95,6	— 90,0	— 90,2
20	— 89,8	— 94,8	— 90,8	— 85,5	— 85,6
40	–	— 79,0	— 77,3	— 74,2	— 74,2
60	— 89,4	— 74,6	— 72,1	— 72,5	— 72,3
120	— 89,2	— 71,5	— 70,2	— 72,1	— 71,9
360	— 89,1	— 68,1	— 67,8	— 71,7	— 71,7
1 440	— 89,1	— 66,3	— 67,8	— 71,7	— 71,7
III. Galactose : 2 g dans 100 cm³. Richesse alcoolique : 60 %. $t = 24°$.					
5	116,4	–	–	–	–
10	111,3	117,2	115,5	114,3	114,6
20	103,9	112,2	109,7	105,6	105,4
30	98,6	108,0	105,6	100,3	99,9
60	89,8	99,8	97,0	93,1	93,4
120	83,1	86,8	84,7	83,9	83,8
360	80,9	76,2	75,9	77,7	77,9
1 440	80,6	69,4	72,0	74,9	75,0
2 880	80,6	69,2	71,9	74,9	74,9
IV. Maltose : 2 g dans 100 cm³. Richesse alcoolique : 60 %. $t = 23°$.					
5	109,2	–	–	–	–
10	–	100,5	102,6	104,9	105,1
20	116,8	108,2	110,7	111,4	111,2
40	–	111,4	–	116,5	116,5
60	122,4	113,8	119,2	120,7	120,9
120	128,6	118,2	122,7	123,8	123,7
360	132,7	123,5	125,0	126,9	126,8
1 440	135,8	124,2	126,3	128,0	128,2

phénomène décroît du méthanol à l'éthanol, puis au propanol et à l'isopropanol.

Ajoutons enfin que la transformation est complètement réversible par simple dilution aqueuse et que la chromatographie sur papier ne fait apparaître aucune différence entre la vitesse de migration des sucres dissous dans l'eau ou dans les mélanges eau-alcools. Il s'agit donc d'une simple isomérisation optique des oses et de l'oside réducteur, sans modification profonde de la structure de la molécule.

(1) A. DE GRANDCHAMP-CHAUDUN, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 973.

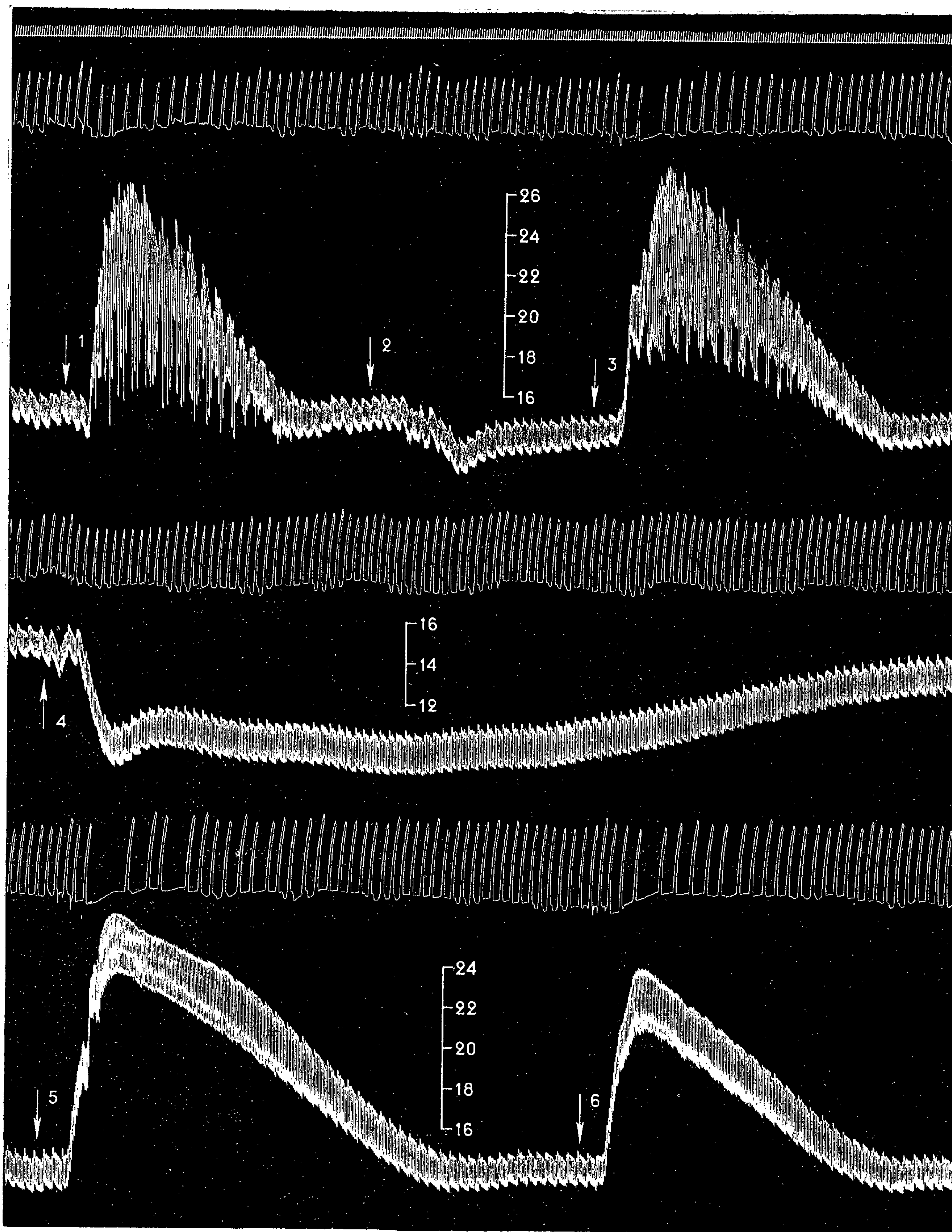
PHARMACOLOGIE. — *Dissociation par l'atisine de deux réactions réflexes à l'hypertension adrénalinique : la bradycardie et la bradypnée.* Note de M. **RAYMOND-HAMET**, transmise par M. René Dujarric de la Rivière.

Nous avons montré précédemment (1), d'une part que l'atisine augmente l'action hypertensive de l'adrénaline, c'est-à-dire se comporte comme un sympathicosthénique, d'autre part que cet alcaloïde supprime les effets cardio-inhibiteurs de la faradisation du bout périphérique du vague mais non ceux de l'acétylcholine, ce qui traduit une action s'exerçant non pas sur les mécanismes terminaux parasympathiques, mais sur les articulations neuroniques du système nerveux vague.

D'autres expériences nous ont appris que la bradycardie qui accompagne l'hypertension adrénalinique est supprimée par l'atisine, ce qui s'accorde avec l'influence que — comme nous l'avons montré — cet alcaloïde exerce sur le pneumogastrique cardiaque. Elles nous ont appris également que, si l'arc réflexe dont dépend l'inhibition cardiaque est interrompu par l'atisine, il en va différemment de celui qui engendre la bradypnée; le ralentissement respiratoire résultant de l'hypertension adrénalinique est, en effet, non pas supprimé ou diminué, mais augmenté par l'atisine.

Dans l'essai dont nous reproduisons les tracés, l'injection de 0,02 mg d'adrénaline avait initialement élevé la pression carotidienne de 160 à 264, soit de 104 mm de Hg et produit une bradycardie très marquée en même temps qu'une faible bradypnée, le rythme des contractions respiratoires passant seulement de 5 en 19 s à 5 en 25 s.

Déjà, après que l'animal eût été soumis à l'action de 4 mg d'atisine par kilogramme, l'adrénaline, à la même dose qu'auparavant, éleva la pression carotidienne de 150 à 275 entraînant donc une hypertension plus forte qu'auparavant, soit de 125 au lieu de 104 mm de Hg, mais cette hypertension s'accompagna alors d'une bradycardie nettement diminuée et d'une bradypnée un peu plus forte qu'auparavant, la cadence des mouvements respiratoires diminuant de 5 en 19 s à 5 en 28 s.



Expérience du 10 juin 1938. Chien de 5 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg). 1re ligne : Temps en secondes. 2e, 4e et 6e lignes : Contractions respiratoires enregistrées au moyen de l'explorateur de la pulsation cardiaque de Marey. 3e, 5e et 7e lignes : Modifications de la pression carotidienne enregistrées par le manomètre à mercure. On a injecté dans la saphène, aux points marqués par les flèches, en 1, 3 et 5, 0,02 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hœchst, en 6, 0,01 mg de ce même bitartrate, en 2, 20 mg et en 4, 80 mg de chlorhydrate d'atisine. Tracés réduits de 45%.

Quand le chien eût été soumis à l'action d'une dose totale de 20 mg d'atisine par kilogramme, l'adrénaline, encore à la même dose, haussa la pression carotidienne de 148 à 265, donc de 117 mm de Hg, et, sans plus produire de bradycardie appréciable, entraîna une bradypnée extrêmement marquée, la fréquence des contractions respiratoires passant de 5 en 17 s à 5 en 43 s. L'injection d'une dose deux fois plus faible d'adrénaline fit monter la pression carotidienne de 150 à 240, soit de 90 mm de Hg, donc un peu moins fortement que ne l'avait fait initialement une dose double de cette amine; et cependant la bradypnée produite par cette hypertension plus faible fut beaucoup plus marquée que celle qu'on avait observée après la première injection d'adrénaline, puisque le nombre des mouvements respiratoires passa de 5 en 17 s à 5 en 30 s.

Ajoutons que si, à la dose de 4 mg/kg, l'atisine ne s'est montrée que faiblement et passagèrement hypotensive à celle de 16 mg/kg, elle a amené à 50 mm de Hg au-dessous de son niveau initial, la pression carotidienne qui n'est revenue ensuite que lentement à son niveau initial. Cette hypotension forte et prolongée s'est accompagnée d'une légère augmentation de la fréquence et de l'amplitude des mouvements respiratoires.

(1) Raymond-Hamet, *C. R. Soc. Biol.*, 128, 1938, p. 479.

PHARMACOLOGIE. — *Analyse des effets exercés par la sérotonine sur l'oreillette isolée de Lapin*. Note (*) de M[lle] **Jeanne Lévy** et M[me] **Estera Michel-Ber** (1), présentée par M. Léon Binet.

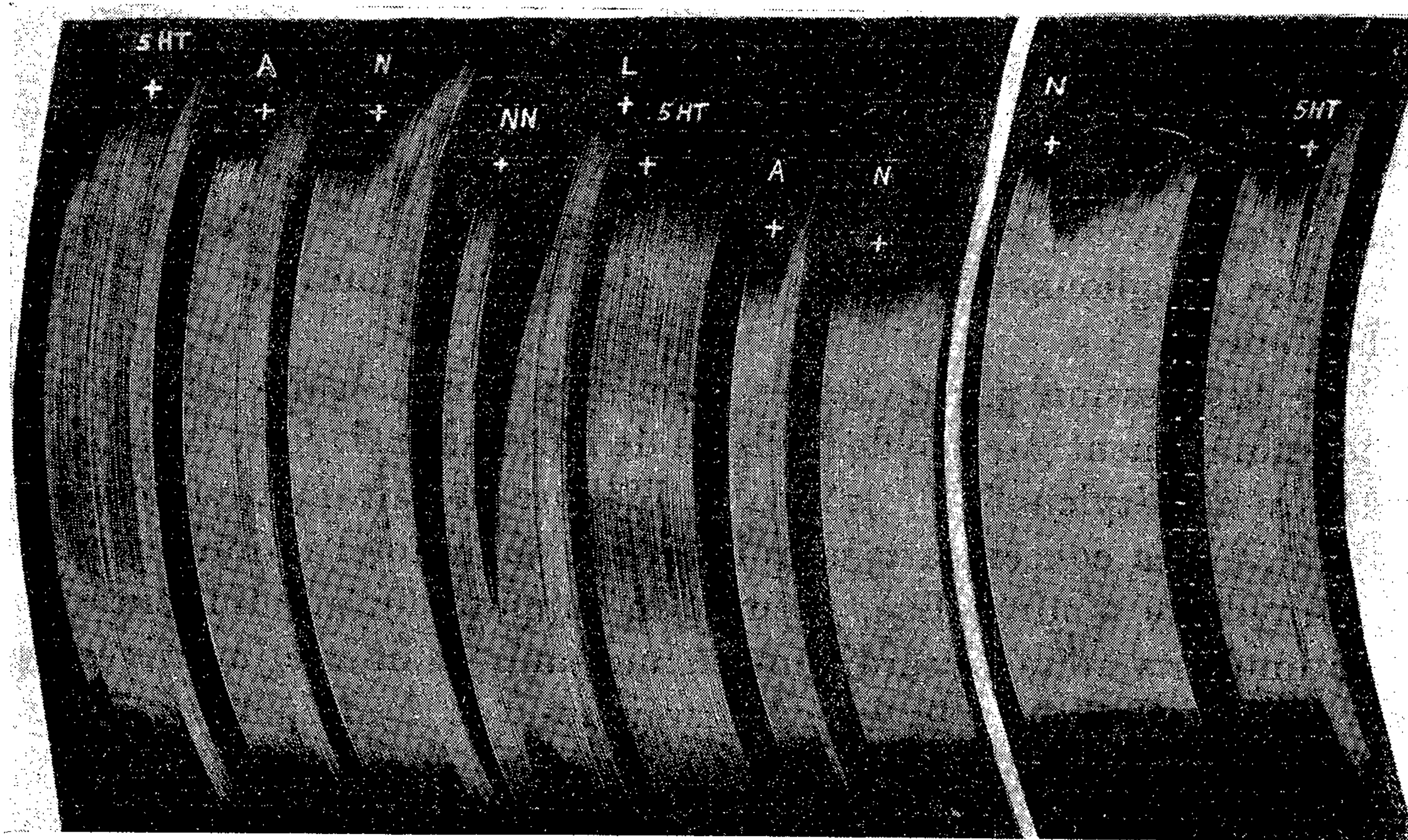
Sur l'oreillette isolée de Lapin, la sérotonine exerce une action biphasique, inotrope et chronotrope négative de caractère cholinergique, puis inotrope et chronotrope positive de caractère adrénergique. L'hypothèse d'un point d'attaque au niveau des fibres nerveuses périphériques adrénergiques est émise.

Sur l'oreillette isolée de Lapin (2), la sérotonine, 5 HT (3), à des concentrations variant de $2{,}5.10^{-6}$ à 10^{-7}, exerce soit (50 % des cas) une action stimulante plus ou moins importante (4), soit (50 % des cas) une action biphasique, inhibitrice puis stimulante (5).

Il nous est apparu que de tels effets, qui persévèrent en présence du diéthylamide de l'acide lysergique (LSD) à des concentrations atteignant $2{,}5.10^{-7}$ (6), étaient la conséquence d'un mécanisme indirect. Nous avons cherché, d'une part, à établir le caractère cholinergique de la phase dépressive et le caractère adrénergique de la phase stimulante et, d'autre part, à définir le point d'attaque de la sérotonine.

1. *Le caractère cholinergique* des effets inotrope et chronotrope négatifs est démontré puisqu'ils sont supprimés par l'atropine ($2,5.10^{-7}$). Les remarques suivantes peuvent être présentées au sujet du mécanisme suivant lequel 5 HT exerce, sur l'oreillette isolée, des effets bradycardiques et dépresseurs :

a. l'inefficacité du pentaméthonium ($7,5$ à $2,5.10^{-6}$) et de l'hexaméthonium (10^{-5}) vis-à-vis de ces effets, aux concentrations qui inhibent les



Tracé (réduit de moitié). — Oreillette droite de Lapin maintenue en survie dans 40 cm³ de liquide de Locke.
En 5 HT administration de 500 µg de sulfate double de 5-hydroxytryptamine-créatinine.
En A administration de 2 µg de chlorhydrate d'adrénaline.
En N » 20 » » de nicotine.
En NN » 1000 » » »
Entre N et NN intervalle de 1 h.
Entre NN et 5 HT intervalle de 5 mn.
Entre les deux parties du tracé intervalle de 1 h.

effets dépresseurs du chlorhydrate de nicotine, exclut la possibilité d'une action sur les récepteurs atteints par les excitoganglionnaires au niveau des cellules ganglionnaires;

b. le fait que l'ésérine ($1,25.10^{-6}$) augmente la phase dépressive sans modifier la phase stimulante de l'action de 5 HT, ne peut être invoqué pour admettre une action se situant au niveau de fibres préganglionnaires éventuelles, mais peut être interprété comme une potentialisation, soit de l'acétylcholine endogène, soit de l'acétylcholine mise en liberté par excitation de fibres nerveuses périphériques cholinergiques [7];

c. la suppression des effets dépresseurs par des substances dépolarisantes

telles que le chlorhydrate de nicotine ($2,5.10^{-5}$) qui diminuent l'action dépressive provoquée par l'acétylcholine (5.10^{-8}) ne permet pas de distinguer entre une action directe sur des récepteurs musculaires cholinergiques et une action indirecte sur la fibre postganglionnaire cholinergique.

2. *Le caractère adrénergique* des effets inotrope et chronotrope positifs n'a pu être démontré avec certitude. Cependant, leur disparition en présence d'éphédrine ($1,25.10^{-5}$) constitue un argument en faveur du caractère adrénergique discuté par M. Magistretti et L. Valzelli ([6]). Le mécanisme suivant lequel la sérotonine exerce de tels effets peut être examiné en fonction des remarques suivantes :

a. la persistance des effets inotrope et chronotrope positifs en présence des penta- et hexaméthonium (10^{-5}), du tri-iodoéthylate de gallamine ou flaxedil (10^{-5}) exclut la possibilité d'une action au niveau des récepteurs des cellules ganglionnaires ou du tissu chromaffine sensibles aux excito-ganglionnaires;

b. leur suppression par de fortes concentrations de substances dépolarisantes, notamment par le chlorhydrate de nicotine ($2,5.10^{-5}$) (voir *figure*), le chlorure d'acétylcholine ($3,75.10^{-5}$), l'iodure de tétraméthylammonium ($2,5.10^{-4}$), à des concentrations qui laissent subsister l'action stimulante du chlorhydrate d'adrénaline, permet de supposer que 5 HT exerce des effets stimulants et tachycardiques en mettant en liberté, au niveau des fibres nerveuses périphériques adrénergiques, de l'adrénaline et de la noradrénaline;

c. d'une part, leur persistance en présence de prométhazine ou phénergan utilisé à la concentration de $1,25$ à 5.10^{-7} qui supprime d'une façon prolongée les effets stimulants du chlorhydrate d'histamine ($2,5$ à 5.10^{-6}) et, d'autre part, leur suppression partielle et plus transitoire que celle de l'histamine, par des concentrations plus élevées de prométhazine ($1,25.10^{-6}$), plaident en faveur d'une action de la sérotonine, indépendante de celle que pourrait exercer l'histamine, éventuellement mise en liberté ([8]) sous l'influence de 5 HT;

d. l'hypothèse d'une action de 5 HT s'exerçant au niveau des fibres nerveuses périphériques adrénergiques ([9]) et responsable, au moins en partie, de ses effets stimulants, est en accord avec celle qui fut émise par nous-mêmes en ce qui concerne l'intestin isolé ([10]).

(*) Séance du 9 juillet 1956.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme Laja Liblau.

([2]) L'oreillette droite de Lapin soigneusement disséquée, est maintenue en survie dans 40 cm³ d'une solution de Locke à 29° dans laquelle on fait passer un courant d'oxygène pur.

([3]) La tachyphylaxie engendrée nécessite un protocole expérimental rigoureux. L'administration de chaque nouvelle dose de sérotonine n'est effectuée qu'après intervalle de 3/4 d'heure à 1 h.

(4) E. L. McCawley, P. E. Leveque, H. L. H. Dick; *J. Pharmacol.*, **106**, 1952, p. 406.
(5) Y. K. Sinha, G. B. West; *J. Pharmacol.*, **5**, 1953, p. 370.
(6) M. Magistretti et L. Valzelli (*Bull. Soc. ital. biol. sper.*, **31**, 1955, p. 1035) ont observé une inhibition de l'action inotrope positive exercée par 5 HT sur l'oreillette de Cobaye par le LSD (5.10^{-7}) alors que nous n'avons pas observé d'inhibition sur le même organe avec une concentration de LSD de $2,5.10^{-6}$. Sur l'oreillette de Lapin, la forte concentration de $1,25.10^{-5}$ de LSD qui inhibe les effets stimulants de 5 HT, supprime également les effets stimulants du chlorhydrate d'adrénaline ($7,5.10^{-8}$).
(7) J. Lévy et E. Michel-Ber, *C. R. Soc. Biol.*, **150**, 1956, p. 142 et *Actualités Pharmacologiques*, 1956; Masson (à l'impression).
(8) W. Feldberg et A. N. Smith; *Brit. J. Pharmacol.*, **8**, 1953, p. 406.
(9) Cette hypothèse n'exclut pas la possibilité d'un point d'attaque au niveau de la cellule ganglionnaire ou du tissu chromaffine par l'intermédiaire de récepteurs distincts de ceux qui sont atteints par les excitoganglionnaires (J. H. Gaddum et K. A. Hameed, *Brit. J. Pharmacol.*, **2**, 1954, p. 240).
(10) J. Lévy et E. Michel-Ber, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 3007.

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Léon Binet**, le **Comité National des Sciences Physiologiques** est ainsi constitué :

Pour représenter l'Académie des Sciences : MM. **Paul Portier, Léon Binet, Robert Courrier, Henri Hermann.**

Pour représenter le Centre national de la recherche scientifique : MM. **Alexandre Monnier, Émile F. Terroine, Louis Bugnard, Henri Laugier.**

Pour représenter l'Association des Physiologistes : MM. **Daniel Cordier, Alfred Fessard, Louis Hedon, Camille Soula.**

La séance est levée à 15 h 45 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juin 1956 (*suite*).

Expéditions polaires françaises, Groenland, 1949. Récoltes de Albert Bauer. *Die Entomostraken*, von Vincenz Brehm, in *Arch. f. Hydrobiol.*, 51, n° 2, 1955. Stuttgart, 1 fasc. 24 cm.

Contribution au développement de la recherche chimique. III. *Dictionnaire chimique allemand-français. Mots et locutions fréquemment rencontrés dans les textes de langue allemande*, par Raymond Cornubert, Paris, Dunod, 1956; 1 vol. 24 cm.

Physiologie de l'insecte. Le comportement. Les grandes fonctions. Écophysiologie, par Rémy Chauvin. Deuxième édition complètement refondue : Paris, Institut national de la recherche agronomique, 1956; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. P.-P. Grassé).

The microstructure of starch grains, by Edith A. Roberts, Salem. Mass., 1956; 1 fasc. 28 cm.

Institut des parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc national de l'Upemba. Mission G. F. De Witte. Fasc. 27. *Danaidæ. Satyridæ*, *Nymphalidæ*, *Acrœidæ*, par François-Guillaume Overlaet. Fasc. 38. 1. *Odonata*, by Frederick C. Fraser. 2. *Colydiidæ*, by Robert D. Pope. 3. *Troginæ*, by Erwin Haaf. 4. *Crioceridæ*, par Pierre Jolivet. 5. *Neriidæ*, by Martin L. Aczel. 6. *Dermestidæ*, von Vladimir Kalik. Bruxelles, 1955; 2 fasc. 28 cm.

La géologie trouve les voies naturelles, par Constantin Sorotchinsky. Louvain, Librairie universitaire, 1955; 1 vol. 30 cm.

Mémoires de l'Institut français d'Afrique noire, n° 45. *Hippidea et Brachyura ouest-africains*, par Théodore Monod. Dakar, I. F. A. N., 1956; 1 vol. 29 cm.

Vorlesungen über Himmelsmechanik, von Carl Ludwig Siegel,in *Die Grundlehren der Mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen*, Band LXXXV. Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer-Verlag, 1956; 1 vol. 24,5 cm.

Functionnal topology and abstract variational theory, by Marston Morse, in *Mémorial des Sciences mathématiques*, fasc. XCII. Paris, Gauthier-Villars, 1939; 1 fasc. 25 cm.

Topological methods in the theory of functions of a complexe variable, by Marston Morse. Princeton, University Press, 1947; 1 vol. 23 cm.

Introduction to analysis in the Large, by Marston Morse. Princeton, The Institute for advanced Study, 1956; 1 fasc. polycopié 27,5 cm.

American mathematical Society. Colloquium publications. Vol. XVIII. *The Calculs of variations in the large*, by Marston Morse. Published by the American mathematical Society, New York, 1934; 1 vol. 26 cm.

Toxines et maladies des plantes, par ERNST GÄUMANN. Réimpression de *Endeavour*, vol. XIII, n° 52, 1954; 1 fasc. 28 cm.

Extraits de *Helvetica chimica acta*. Vol. XXXVIII, 1955; fasc. 4, p. 106. *Stoffwechselprodukte von Actinomyceten 1. Mitteilung Narbomycin*, von R. CORBAZ, L. ETTLINGER, ERNST GÄUMANN, W. KELLER, F. KRADOLFER, E. KYBURZ, L. NEIPP, V. PRELOG, R. REUSSER, H. ZÄHNER. Fasc. V, p. 138. *Stoffwechselprodukte von Actinomyceten 2. Mitteilung Angolamycin*, von R. CORBAZ, L. ETTLINGER, ERNST GÄUMANN, W. KELLER-SCHIERLEIN, L. NEIPP, V. PRELOG, P. REUSSER, H. ZÄHNER. Fasc. VI, p. 174. *Stoffwechselprodukte von Actinomyceten 3. Mitteilung Nonactin*, von R. CORBAZ, L. ETTLINGER, ERNST GÄUMANN, W. KELLER-SCHIEREIN, F. KRADOLFER, L. NEIPP, V. PRELOG, H. ZÄHNER. Vol. XXXIX, 1955; fasc. I, p. 32. *Stoffwechselprodukte von Actinomyceten 4. Mitteilung : Die Foromacidine A, B, C und D*, von R. CORBAZ, L. ETTLINGER, ERNST GÄUMANN, W. KELLER-SCHIEREIN, F. KRADOLFER, E. KYBURZ, L. NEIPP, V. PRELOG, A. WETTSTEIN, H. ZÄHNER; 4 fasc. 23 cm.

Uromyces sedi n. sp., par ERNST GÄUMANN, in *Revue de Mycologie*, tome XIX, fasc. 3, 1954, Paris, Laboratoire de cryptogamie du Muséum national d'histoire naturelle; 1 fasc. 24,5 cm.

Extraits de *Sonderdruck aus Phytopathologische zeitschrift*, Band 23, Helf 2, 1955, S. 141-146 : *Die Dosis-Effekt-Bezichungen bei Lycomarasmin und Komplexon III*, von ERNST GÄUMANN, ST. NAEF-ROTH, S. 147-160 : *Ueber die chelierende Wirkung einiger Welketoxine*. II. *Die Verschiebungen der Toxizität durch steigende zusätze von Asche aus jungen Tomatensprossen*, von ERNST GÄUMANN, ST. NAEF-ROTH. Band 24, Heft 4, 1955, S. 373-406. *Ueber die chelierende Wirkung einiger Welketoxine*. III. *Die Verschiebungen der Toxizität durch steigende Absättigung mit Eisenionen*, von ERNST GÄUMANN, ST. NAEF-ROTH, H. KERN. Band 25, Heft 1, 1955, S. 99-102 : *Ueber den Wirtswechsel der* Puccinia iridis (D. C.) Wallr., von ERNST GÄUMANN. Band 25, Heft 4, 1956, S. 418-444 : *Ueber die chelierende Wirkung einiger Welketoxine*. IV. *Die Verschiebungen der Toxizität durch steigende Absättigung mit verschiedenen Schwermetallionen*, von ERNST GÄUMANN, ST. NAEF-ROTH; 5 fasc. 24,5 cm.

Homogénéité du réseau européen de radiosondages, par JEAN LUGEON, PAUL ACKERMANN, in *Note technique*, n° 14, s. d., Genève; 1 fasc. polycopié 27,5 cm.

La participation de la Suisse à l'année géophysique internationale 1957-1958, par JEAN LUGEON. Extrait de *La Suisse horlogerie*, n° 42, 1955. La Chaux-de-Fonds; 1 fasc. 30 cm.

Das Internationale Geophysikalische Jahr, 1957-1958, von JEAN LUGEON, in *Neuen Zürcher Zeitung*, Nr. 2548, 1955; 1 fasc. 30 cm.

Radio-Météorologie, von PAUL ACKERMANN, JEAN LUGEON, in *Technische Mitteilungen P. T. T.*, Nr. 8, 1955, Payerne, Zürich; 1 fasc. 30 cm.

Flore de Madagascar et des Comores (*Plantes vasculaires*). 58e fam. — *Santalacées*; 59e fam. — *Olacacées*; 59e *bis* fam. — *Opiliacées*, par A. CACAVO et Mlle M. KERAUDREN. Paris, Firmin-Didot, 1955; 1 fasc. 25 cm.

Mémoires de l'Institut scientifique de Madagascar, 1955. T. VI. Série B. *Biologie végétale*. Paris, Pierre André, 1955; 1 vol. 27 cm (présenté par M. H. Humbert).

Nouveau traité de chimie minérale. Tome X. *Azote. Phosphore*, par RENÉ DUBRISAY, PAUL PASCAL. Paris, Masson, 1956; 1 vol. 26 cm.

Publications of MARSTON MORSE. 5 feuilles polycopiées, s. d., 27 cm.

Recurrent geodesics on a surface of negative curvature, by HAROLD MARSTON MORSE. 21 feuilles polycopiées, s. d., 27 cm.

A special parameterization of curves, by MARSTON MORSE. 9 feuilles polycopiées, s. d., 27 cm.

Sur le calcul des variations, par MARSTON MORSE, in *Annales de l'Institut Henri Poincaré*. Tome IX, fasc. I, p. 1 à 11. Paris, Institut Henri Poincaré et Gauthier-Villars, s. d.; 1 fasc. 27 cm.

The problems of Lagrange and Mayer with variable end Points, by MARSTON MORSE, and SUMNER BYRON MYERS, in *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, vol. 66, n° 6, 1931; 1 fasc. 23,5 cm.

The calculs of variations in the large, by MARSTON MORSE, in *Verhandlungen des Internationalen Mathematiker-Kongresses Zürich*, 1932. Erster Band, Bericht und allgemeine Vorträge. Zürich und Leipzig, Orell Füssli Verlag; 1 fasc. 24 cm.

A Mathematical theory of equilibrium with applications to minimal surface theory, by MARSTON MORSE, in *Science*. Vol. 93, n° 2404, 1941; 1 fasc. 26,5 cm.

What is analysis in the Large?, by MARSTON MORSE, in *American Mathematical Monthly*. Vol. XLIX, n° 6, 1942; 1 fasc. 26 cm.

A positive, lower semi-continuous, non-degenerate function on a metric space, by MARSTON MORSE. Extrait de *Fundamenta mathematicae*. Tome XXXV, 1948. Warszawa, Seminarium matematyczne, Hoża 69; 1 fasc. 24 cm.

Les progrès de l'analyse variationnelle globale et son programme, par MARSTON MORSE, in *Rendiconti di Matematica, e delle sue applicazioni*. Série V, vol. 70, fasc. 3-4, 1948; 1 fasc. 24,5 cm.

Functions on a metric space and a setting for isoperimetric problems, by MARSTON MORSE; 1 fasc. 25 cm.

Extraits de *Annali di Matematica pura ed applicata*, serie IV, Tomo XXVIII, 1949 : *Topological methods in the theory of functions of a complex variable*, by MARSTON MORSE. *A characterization of the bilinear sums associated with the classical second variation*, by MARSTON MORSE, WILLIAM TRANSUE. Tomo XXXIX, 1955 : *Bimeasures and their integral extensions*, by MARSTON MORSE. Bologna, N. Zanichelli; 3 fasc. 28 cm.

Extraits de *Canadian Journal of Mathematics*. Vol. I, n° 2, 1949 : *Functionnals of bounded Fréchet variation*, by MARSTON MORSE, WILLIAM TRANSUE. Vol. II, n° 3, 1950 : *The Fréchet variation, sector limits, and left decompositions*, by MARSTON MORSE, WILLIAM TRANSUE; 2 fasc. 25 cm.

Bilinear functionals over C × C, by MARSTON MORSE, in *Acta scientiarum mathematicarum*. Tomus XII. Pars B. Szeged, 1950; 1 fasc. 24 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 JUILLET 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de la thyroxine sur la thyroïde d'animaux porteurs de lésions hypothalamiques.* Note de MM. **ROBERT COURRIER, FRANÇOIS MOREL** et Mme **ANDRÉE COLONGE.**

La thyroxine est encore capable de provoquer une baisse de l'activité thyroïdienne chez des Rats dont la posthypophyse est atteinte à la suite d'une lésion hypothalamique.

Nous savons depuis 1944 (1) que la thyroxine, marquée par l'iode radioactif, se concentre électivement dans l'hypophyse. A notre grand étonnement, nous avons observé, en février 1951 (2), que cette concentration s'effectue — non pas dans le lobe antérieur qui élabore la thyréostimuline —, mais dans le lobe postérieur. Nous avons d'ailleurs signalé, à ce sujet, des différences inhérentes à l'espèce animale : c'est chez le Lapin et chez le Singe que nous avons noté la plus forte concentration dans la posthypophyse.

Comme la thyroxine exogène, l'hormone endogène s'accumule électivement, elle aussi, dans le lobe postérieur (3).

Depuis nos premières publications, différents auteurs se sont intéressés au problème. En novembre 1951, Jensen et Clark (4) ont constaté, par l'autoradiographie, que la radiothyroxine se fixe de préférence dans la neurhypophyse et l'éminence médiane. Jentzer (5), Harris, Taurog et Tong (6) sont arrivés à des résultats semblables. Dans une Note préliminaire publiée à l'Association américaine des Anatomistes, Ford, Posner et Gross (7) ont signalé que la triiodothyronine se concentre plus intensément dans le lobe postérieur que dans le lobe antérieur de l'hypophyse du Lapin.

R. Courrier, J. Roche, O. et R. Michel et A. Colonge (8) ont repris, en 1956, le problème abordé en 1944. Les quatre iodothyronines sécrétées par le corps thyroïde ont été alors utilisées à l'état marqué chez le Lapin.

Ces quatre hormones pénètrent surtout dans le lobe postérieur et s'y concentrent à des degrés divers. La L 3 : 5 : 3'-triiodothyronine s'y fixe en quantité plus grande que ses homologues; cette substance s'accumule aussi, mais plus faiblement, dans le lobe antérieur et dans l'hypothalamus.

L'accumulation des hormones thyroïdiennes dans l'hypophyse postérieure et l'hypothalamus n'est pas une exception. R. Courrier et L. Zizine [9] ont retrouvé le même phénomène chez le Lapin, avec la cortisone marquée au carbone 14.

Le fait étant acquis, on se demande, bien entendu, quelle peut être la *signification* d'une telle concentration d'hormones dans la posthypophyse, et à un degré moindre, dans l'éminence médiane. La fixation en ces lieux des principes thyroïdiens est-elle en rapport avec la régulation de l'activité de la glande thyroïde ?

Curt von Euler et Holmgren [10] viennent d'affirmer que la thyroxine agit directement sur l'hypophyse antérieure pour intervenir dans la régulation de la fonction thyroïdienne : ce serait sa seule voie d'accès. Nous ferons cependant remarquer que la thyroxine en injection modifie la neurosécrétion hypothalamique; H. Legait [11] a constaté le fait chez la Poule, Arvy, Fontaine et Gabe [12] chez le Poisson, R. Courrier, M. Baclesse et L. Guyon chez le Mammifère. Or, on sait que l'hypothalamus agit sûrement sur la fonction thyréotrope de l'hypophyse : il suffit de rappeler les travaux de Harris et Jacobson, de Greer, de Bogdanove et Halmi, de Ganong, etc.

Avant de prendre position dans le débat, nous nous efforçons d'accumuler les faits de divers ordres. Nous apportons ici quelques résultats obtenus chez des rats porteurs de lésions hypothalamiques ayant entraîné une atteinte de l'hypophyse postérieure. Dans de telles conditions, la thyroxine injectée sera-t-elle encore capable de provoquer le repos thyroïdien ?

Nos expériences portent sur 40 rattes Wistar adultes. Huit ont servi de témoins; on a produit, chez les 32 autres, une lésion dans la région de l'éminence médiane au moyen d'un appareil stéréotaxique. Les animaux ont été placés dans des cages individuelles pour suivre chaque jour le volume d'eau pris comme boisson. Les observations ont duré de un à trois mois. La fonction thyroïdienne a été évaluée en fin d'expérience par l'iode radioactif à l'aide des deux critères suivants : 1° le pourcentage de la dose d'iode injectée, fixé par la glande en 20 h; 2° le rapport des radioactivités d'un même poids d'hématies et de plasma (H/P) mesurées 20 h après l'administration d'iodure de sodium marqué (I^*Na). Nous avons présenté ici-même [13] cette méthode qui permet d'apprécier la fonction thyroïdienne. Chez le rat normal, le rapport H/P varie entre 0,1 et 0,2; en l'absence de libération d'hormone thyroïdienne, il est de 0,6 à 0,7,

et correspond au coefficient de partage des iodures entre les hématies et le plasma. Chez 20 animaux, le rapport H/P a été mesuré à deux reprises, et la moitié de ces animaux ont reçu, dans l'intervalle des deux examens, 10 γ de thyroxine par jour pendant 15 jours en deux injections quotidiennes.

Les lésions hypothalamiques ont fait apparaître deux types de désordres physiologiques : 14 rattes ont développé une obésité manifeste dépassant 400 g dans six cas, alors que le poids des témoins oscillait entre 200 et 230 g. Le diabète insipide s'est manifesté à des degrés variables; les témoins ont bu par jour de 15 à 20 ml d'eau. Sur les 32 rats opérés, 18 ont présenté un diabète certain (boisson dépassant 50 ml/jour); ce diabète était peu intense chez 12 sujets (de 50 à 100 ml), intense chez 4 (de 100 à 200 ml), et très intense chez les 2 derniers (plus de 200 ml/jour). Obésité et diabète ont été associés dans huit cas.

Le tableau I donne les moyennes des résultats fournis par les deux critères de la fonction thyroïdienne. Dans les quatre groupes ayant subi les lésions hypothalamiques, l'activité thyroïdienne est abaissée pour les deux tests utilisés. Mais la variation n'est pas très importante, et l'on doit remarquer que la diminution d'activité ne semble spécifiquement associée ni au diabète insipide, ni à l'obésité; elle est de même intensité dans les quatre groupes.

TABLEAU I.

Groupes.		Nombre de Rats.	Poids moyen (g).	Boisson (ml/jour).	H/P.	Fixation d'^{131}I (% de la dose injectée).
Témoins normaux		8	220	17	0,14	34
Porteurs de lésions hypothalamiques	Diabète insipide	10	220	107	0,22	13
	Obésité	6	342	30	0,25	18
	Diabète insipide et obésité	8	410	91	0,25	14
	Ni diabète insipide, ni obésité	8	210	23	0,22	22

Le tableau II présente les résultats des deux examens successifs chez 20 animaux, normaux ou lésés; 11 d'entre eux ont reçu, entre les deux épreuves fonctionnelles, deux injections quotidiennes de thyroxine pendant 15 jours. La deuxième administration d'iode radioactif a été effectuée le jour même de la dernière injection de thyroxine. Le tableau indique l'état physiologique de chacun des animaux de cette série (témoins, diabète, obésité). On constate que la thyroxine a fortement abaissé l'activité thyroïdienne chez les 11 sujets traités, porteurs ou non de lésions hypothalamiques. Mais le niveau atteint est beaucoup plus bas chez les 9 animaux lésés. Nous signalerons entre parenthèses que l'administration de thyroxine ne paraît pas avoir modifié l'intensité du diabète insipide.

TABLEAU II.

État physiologique.	Poids (g).	Boisson (ml/j).	1er test thyroïdien H/P.	Traitement par la thyroxine.	2e test thyroïdien. H/P.	2e test thyroïdien. ^{131}I fixé (% de la dose injectée).
Diabète insipide.........	250	150	0,21	10 μg/jour × 15 jours	0,66	1,1
Diabète insipide et obésité.	385	115	0,20	»	0,69	1,0
» insipide et obésité.	350	65	0,195	»	0,67	0,5
» »	200	60	0,265	»	0,58	2,1
» » et obésité.	450	60	0,19	»	0,60	4,3
Ni diabète, ni obésité....	220	25	0,52	»	0,69	5,1
Obésité	350	20	0,255	»	0,65	0,7
Ni diabète, ni obésité....	190	15	0,14	»	0,63	1,3
» »	198	12	0,115	»	0,68	4,1
Témoin	230	20	0,12	»	0,48	5,5
»	230	20	0,23	»	0,42	9,3
Diabète insipide et obésité.	450	90	0,225	0	0,57	13
» »	188	70	0,41	0	0,475	6,5
» » et obésité.	400	60	0,445	0	0,43	15
» » et obésité.	465	55	0,195	0	0,145	15
Obésité.................	395	35	0,13	0	0,14	14
» légère...........	287	25	0,265	0	0,19	22
Ni diabète, ni obésité....	215	16	0,25	0	0,10	23
Témoin normal..........	228	20	0,13	0	0,08	38
» »	225	19	0,21	0	0,12	18

Devant ces résultats, nous pouvons affirmer que la thyroxine est encore capable de provoquer un repos thyroïdien chez des sujets dont l'hypophyse postérieure est atteinte ainsi qu'en témoigne l'existence du diabète insipide.

Doit-on en tirer argument contre l'idée que l'accumulation de thyroxine dans la posthypophyse serait en rapport avec la régulation de la thyroïde ? Doit-on imaginer que cette accumulation serait plutôt liée au métabolisme hydrominéral ? F. Morel et Simon [14] ont constaté, dans la posthypophyse, des variations de concentration de la thyroxine parallèles aux modifications de la fonction antidiurétique de l'organe. Scavo et ses collaborateurs [15] ont étudié récemment les rapports de la thyroïde et de la posthypophyse dans les échanges hydrominéraux. Nous formulerons simplement ces remarques en attendant d'autres résultats [16]. Des expériences semblables devront être entreprises sur le Lapin chez lequel les hormones thyroïdiennes s'accumulent particulièrement dans la posthypophyse.

(1) F. JOLIOT, R. COURRIER, A. HOREAU et P. SÜE, *Comptes rendus*, **218**, 1944, p. 769.
(2) R. COURRIER, A. HOREAU, M. MAROIS et F. MOREL, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 776.
(3) H. SLOVITER et F. MOREL, *Arch. biochem. and biophys.*, **62**, 1956, p. 217.
(4) *J. of labor. and Clin. Medicin.*, **38**, n° 5, novembre 1951.

(5) *Acta endocrinologica*, **12**, 1953, p. 264.
(6) *J. of Physiology*, **129**, 1955, p. 43 P.
(7) *Anat. record*, **121**, 1955, p, 294.
(8) *C. R. Société de Biologie*, juin 1956 (à l'impression).
(9) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 315.
(10) *The J. of Physiology*, **131**, 1956, p. 137.
(11) *C. R. Soc. de Biologie*, **149**, 1955, p. 1016.
(12) *C. R. Soc. de Biologie*, mai 1956 (à paraître).
(13) R. Courrier, F. Morel, A. Colonge et S. André, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 425.
(14) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 817.
(15) Scavo, Ciampalini et Niccolaï, *Folia endocrinologica*, **8**, 1955, p. 271.
(16) Chez un Rat auquel la posthypophyse avait été extirpée, le lobe antérieur conservé en place, un traitement à la triiodothyronine a mis la thyroïde au repos histologique.

CYTOLOGIE. — *Ultrastructure du spermatozoïde aberrant d'un Iule,* Spirostreptus castaneus *Attems (Myriapode Diplopode), avec des remarques sur les chromosomes.* Note (*) de M. **Pierre-P. Grassé**, Mlles **Odette Tuzet** et **Nina Carasso**.

Classiquement, les Myriapodes Diplopodes figurent parmi les animaux dont les spermatozoïdes sont dépourvus de flagelle. Les travaux récents de l'un d'entre nous [Tuzet et coll. (1)] ont montré cependant que le spermatozoïde des Diplopodes n'est pas toujours d'un type aberrant. En réalité, le sperme de certains (*Polyxenus*) contient non pas des spermatozoïdes, mais des spermatides très âgées à l'intérieur desquelles le flagelle est lové. C'est dans les voies génitales de la femelle que les spermatides du sperme éjaculé déploient leur flagelle et deviennent des spermatozoïdes d'un type normal (2).

Mais il reste indubitable que la plupart des Diplopodes (Iulidae *s. l.*) ont des spermatozoïdes d'un type profondément aberrant. Dans la présente Note, nous étudierons certains aspects de la spermatogenèse d'un très gros Iule de l'Ouest africain, *Spirostreptus castaneus* Attems. Nous passerons successivement en revue les ultrastructures les plus caractéristiques de cette gamétogenèse.

1. *Dans les spermatocytes,* trois catégories d'organites valent d'être signalées :

a. Le chondriome se compose de mitochondries remarquablement petites (mesurant en moyenne de 250 à 350 mμ) et dispersées dans le cytoplasme.

b. L'appareil de Golgi est fondamentalement tel que certains d'entre nous l'ont décrit notamment au cours de la spermatogenèse de l'Escargot (*Helix pomatia*) (3) et dans différents autres matériaux (4). Il se compose de dictyosomes, isolés dans les stades très jeunes puis groupés en idiozome. Les saccules aplatis sont au nombre d'une dizaine (12 au maximum).

Ils sont en général peu arqués et produisent des vésicules osmiophiles suivant les deux processus précédemment décrits ([3]), ([4]), c'est-à-dire par perlage périphérique ou par fragmentation partielle ou totale des saccules eux-mêmes (*fig.* 1, *Pl. I*). Dans certains cas, on observe des images de confluence entre saccules appartenant à des rangées voisines (cf. *Helix*).

Un des points caractéristiques des dictyosomes de *Spirostreptus* est l'absence quasi totale, à leur contact ou à leur voisinage, de formations vacuolaires, décrites par ailleurs auprès de dictyosomes de nombreuses espèces. L'appareil de Golgi de *Spirostreptus* apporte la démonstration, tout comme les appareils parabasaux des Zooflagellés, les dictyosomes des cellules phagocytaires et péricardiales d'Insectes (pour ces derniers, observation inédite de Berkaloff), que les constituants fondamentaux et constants des dictyosomes sont bien les saccules et les vésicules osmiophiles qui en dérivent, et que les vacuoles et autres espaces clairs se tenant à leur voisinage sont des formations contingentes dont les rapports génétiques avec les dictyosomes sont très incertains.

c. Dans le cytoplasme des spermatocytes se trouve en abondance une formation que nous ne savons pas rapporter à une catégorie d'organites connue : ce sont des *tubules*, presque toujours groupés, au voisinage du noyau en faisceaux épais (nous en avons compté jusqu'à 18 rangées). Ces tubules, dont le diamètre varie entre 450 et 550 Å, décrivent souvent une courbe parallèle à la membrane nucléaire, les plus externes sont ceux dont la courbure est la moins accentuée et leur orientation est alors à peu près quelconque. La planche II montre, dans le cytoplasme d'une spermatide, un faisceau de ces tubules, ayant à peu près la même disposition que dans les spermatocytes. Nos coupes montrent, par ailleurs, un très grand nombre de sections transversales de ces formations, et le contour circulaire ou subcirculaire qu'elles affectent alors atteste qu'il s'agit bien de tubules et non de lamelles (*Pl. II*, à droite du faisceau de tubules coupé longitudinalement).

Les tubules ne montrent jamais, à leur surface, de grains de Palade si caractéristiques des lamelles ergastoplasmiques, mais ils sont circonscrits par une membrane mince et nette. Nous ne les avons jamais observés anastomosés. Pour ces raisons, ils ne semblent pas devoir être homologués à l'ergastoplasme (= réseau endoplasmique de Palade).

On est souvent frappé par la ressemblance de ces tubules avec un mycélium, aspect fortuit car il s'agit naturellement d'une formation cytoplasmique propre à la cellule, et non d'un parasite.

2. *La spermatide* présente les particularités suivantes :

a. Dans l'*appareil de Golgi* des spermatides jeunes (cellules de 15 μ de diamètre, à noyau globulaire), les dictyosomes groupés ne sont pas orientés par rapport à un point central, ce qui laisse supposer qu'ils

n'entourent pas alors le centrosome. C'est seulement plus tard, lors de la sécrétion de l'acrosome, qu'ils se disposent régulièrement comme à la surface d'une sphère. Notons que, contrairement au cas habituel, leur concavité est tournée vers l'extérieur. Après le dépôt de l'acrosome, ils conservent encore longtemps cette disposition.

b. Au cours de la spermiogenèse, le noyau, surmonté de l'idiozome et entouré d'un essaim de mitochondries, *se porte à la périphérie* de la cellule contre laquelle il vient en quelque sorte buter. C'est dans cette situation excentrique que se déroulent les dernières phases de la spermiogenèse.

c. Les différents organites affectent alors les formes et les rapports indiqués ci-après (*Pl. II*) : le *noyau*, de globuleux, est devenu parallélépipédique; l'*acrosome* qui le surmonte est à peu près hémisphérique; sa face inférieure, appliquée contre la face supérieure du noyau, déborde largement cette dernière. L'acrosome, à ce stade, est creusé d'un profond cratère central dont le fond reste distant d'environ 0,5 μ du noyau. Au fond de ce cratère se tient l'*unique* et volumineux *centrosome* de la spermatide, lequel est parfaitement sphérique (*Pl. I, fig.* 2, *C*). Le cratère est rempli par l'archoplasme du centrosome. Cet archoplasme fait saillie vers l'extérieur au sommet de l'acrosome, à la manière d'une hernie ombilicale.

Dès ce stade, la substance sous-jacente au centrosome montre une striation rayonnante très nette (action polarisante du centrosome). Les rayons sont disposés suivant une couronne tronconique à petite base antérieure.

Par ailleurs, l'acrosome a la même osmiophilie et la même structure, plus ou moins granuleuse dans toute sa masse. Mais au fur et à mesure que la spermiogenèse avance, on remarque une différenciation très nette dans la région basale, au-dessous et à l'extérieur de la cupule rayonnante polarisée par le centrosome (*Pl. I, fig.* 2). Cette région basale s'isole plus ou moins de la région sus-jacente et se découpe par ailleurs à partir du centre, en secteurs radiaires. En outre, elle acquiert une osmiophilie de plus en plus forte, tandis que la substance qui la surmonte, moins osmiophile, devient plus grossièrement granuleuse.

Le *noyau*, dans toutes nos préparations, présente à ce stade un aspect uniformément granuleux où nous ne parvenons pas à individualiser les chromosomes. Tout autour de lui, dans un espace compris entre le rebord inférieur de l'acrosome qui surplombe le noyau, les faces externes de celui-ci et la membrane cytoplasmique s'insinuent : α, des *mitochondries* qui ne subissent *aucune modification ultrastructurale;* β, des tubules cytoplasmiques dont il a été parlé précédemment (*Pl. II*, à droite et au-dessus des mitochondries *M*).

Notons encore que, dès la fin de ce stade, la membrane cytoplasmique

s'invagine au niveau de la face inférieure du noyau, formant un sillon circulaire qui est l'amorce du processus d'isolement du spermatozoïde futur (lequel se libérera de la sorte du cytoplasme résiduel) et de la formation du bord recourbé du gamète (*Pl. III*).

3. *A la fin de la spermiogenèse*, noyau et acrosome tendent à s'aplatir. L'un et l'autre peuvent être compris comme deux lentilles biconvexes, d'abord accolées, puis séparées l'une de l'autre par un espace clair dont la signification nous échappe. Leur ultrastructure change fortement.

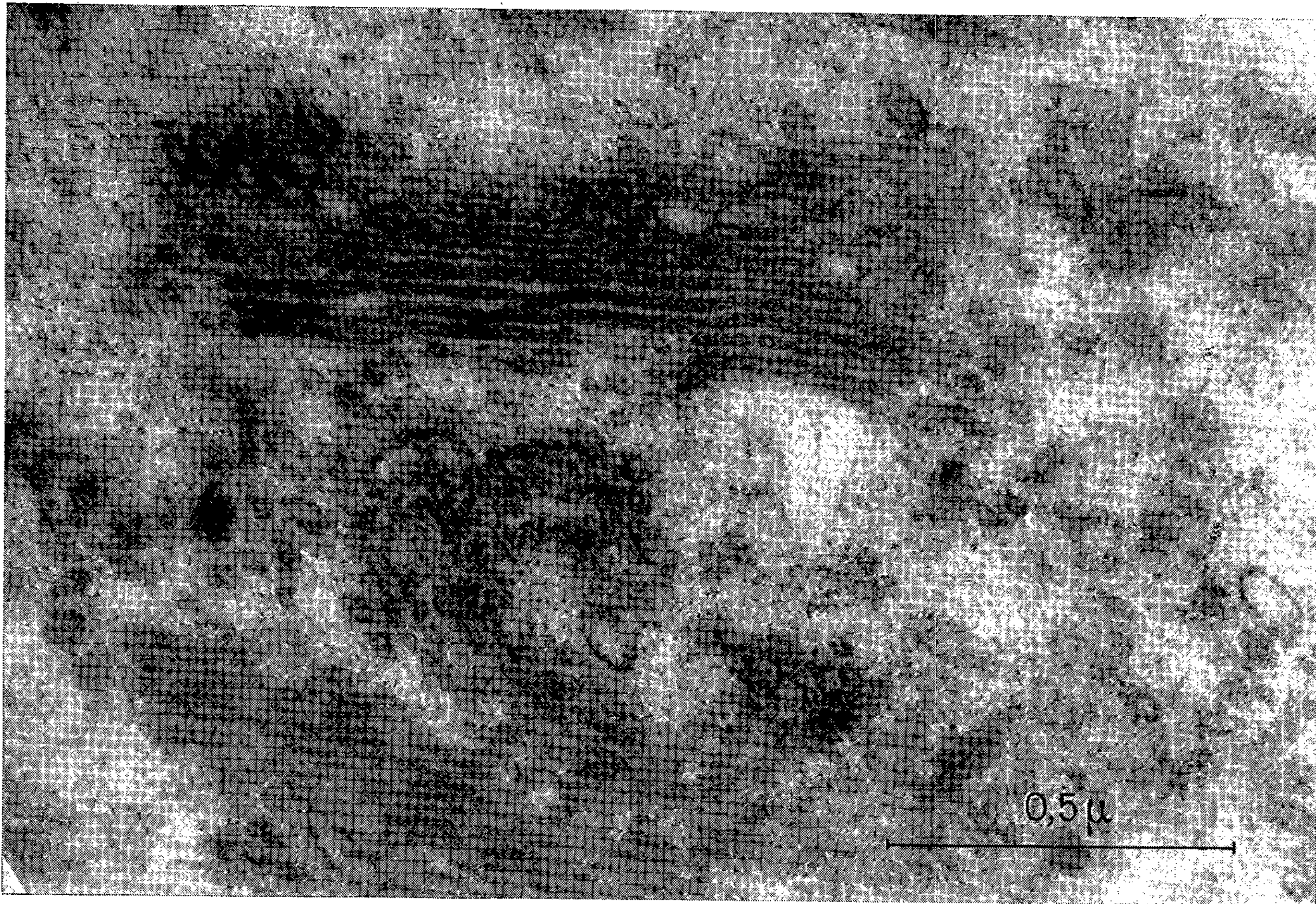
a. La ségrégation des deux parties de l'*acrosome* s'accentue. La zone supérieure (*fig.* 5, *Pl. IV*, A_1) est constituée de grains osmiophiles irréguliers. La partie inférieure (*fig.* 5, *Pl. IV*, A_2) montre toujours, au contact du centrosome, la zone rayonnante en cupule précédemment décrite, et possède une ultrastructure en grains excessivement fins (macromolécules ?), ordonnés en files parallèles, aspect qui n'est pas sans évoquer une structure cristalline (*fig.* 5, A_2, *Pl. IV*). Le *centrosome* occupe toujours la même position au fond de son cratère, mais l'archoplasme qui le surmonte ne saille plus hors de l'acrosome.

b. Substance marginale. — C'est faute de pouvoir désigner de façon plus précise cette substance que nous la qualifions ainsi. Elle n'apparaît que dans la spermatide âgée, bien après l'acrosome, en un point précis de la couronne péri-nucléaire où se sont rassemblées les mitochondries. Elle occupe toujours la partie supérieure de cet espace et se tient généralement au contact ou presque de l'acrosome (zone à gros grains) (*fig.* 5, *Sm*, *Pl. IV*).

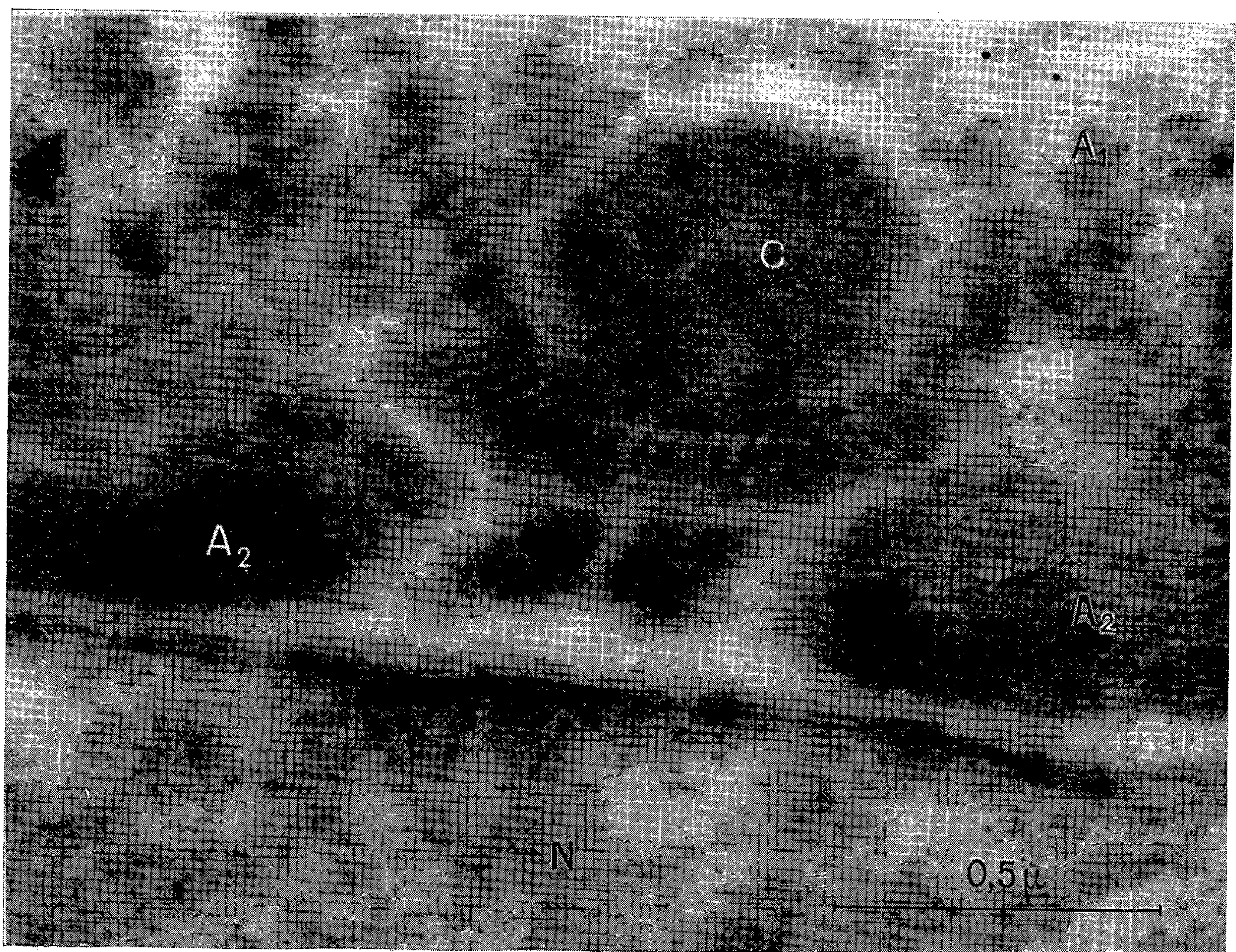
Cette substance nous donne l'impression de se différencier au sein du cytoplasme, et apparemment, n'a pas de rapports génétiques avec des organites préexistants définis. Dans le spermatozoïde mûr, elle forme une couronne complète autour du noyau et tend à occuper *tout* l'espace compris entre le noyau, l'acrosome et la membrane externe. Les mitochondries sont alors refoulées dans une profonde encoche annulaire creusée dans la face externe du noyau.

c. Aussi longtemps que le spermatozoïde n'est pas isolé du corps cytoplasmique, on observe en abondance, mêlés aux mitochondries et au-dessous de la substance marginale qui commence à apparaître, de nombreux *tubules*. Ceux-ci nous ont toujours paru faire défaut dans le spermatozoïde mûr. Sans doute sont-ils éliminés avec le cytoplasme.

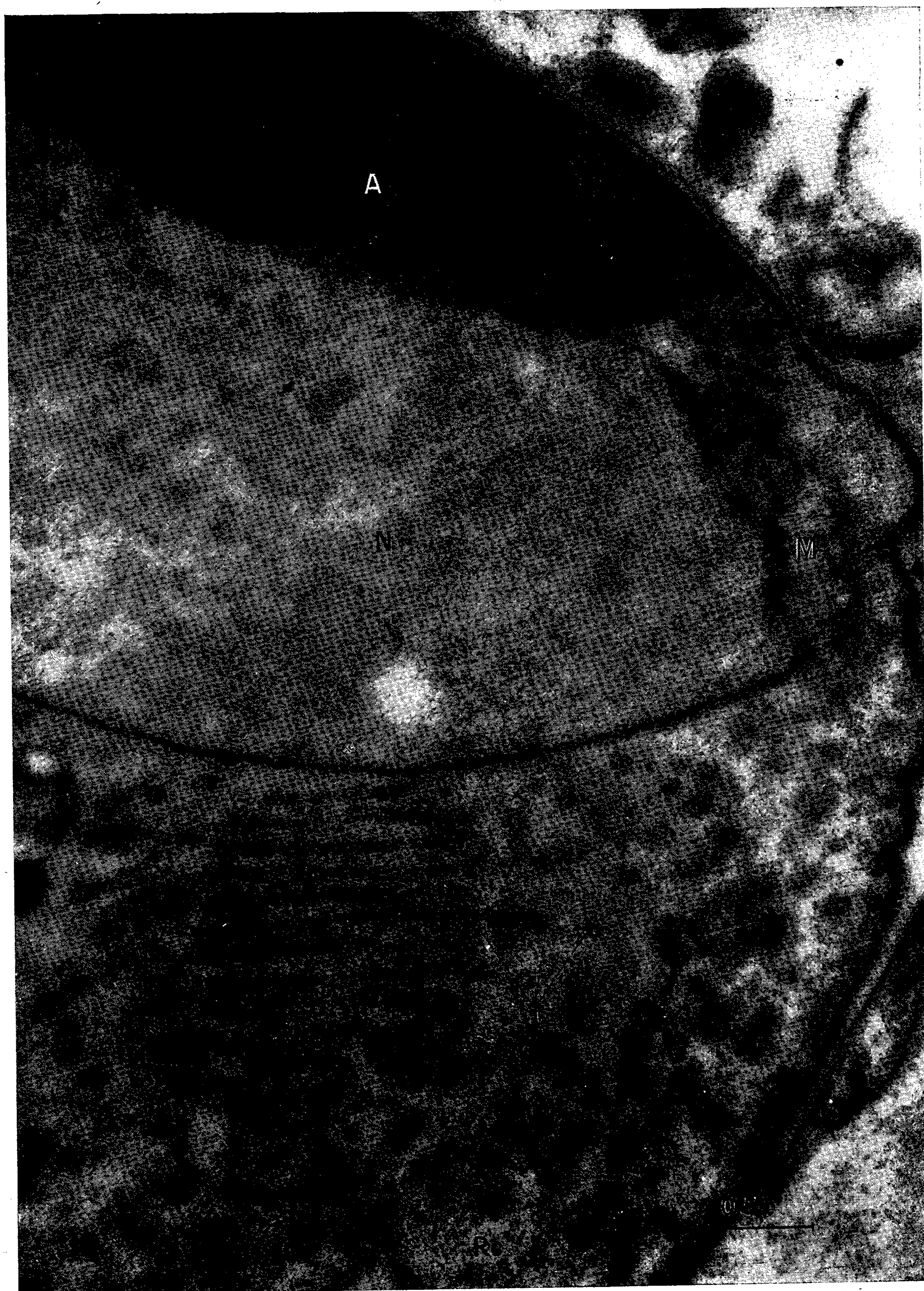
d. Le spermatozoïde, à la fin de son évolution, est une sorte de lentille appliquée sur un globe de cytoplasme. Nous avons déjà signalé qu'une invagination de la membrane cytoplasmique se produit à peu près au niveau de la face inférieure du noyau, ceci dès la spermatide âgée. Ce pli, tout en s'enfonçant, décrit une courbe vers le haut, ce qui a pour effet de délimiter un bourrelet tout autour du futur spermatozoïde. En même



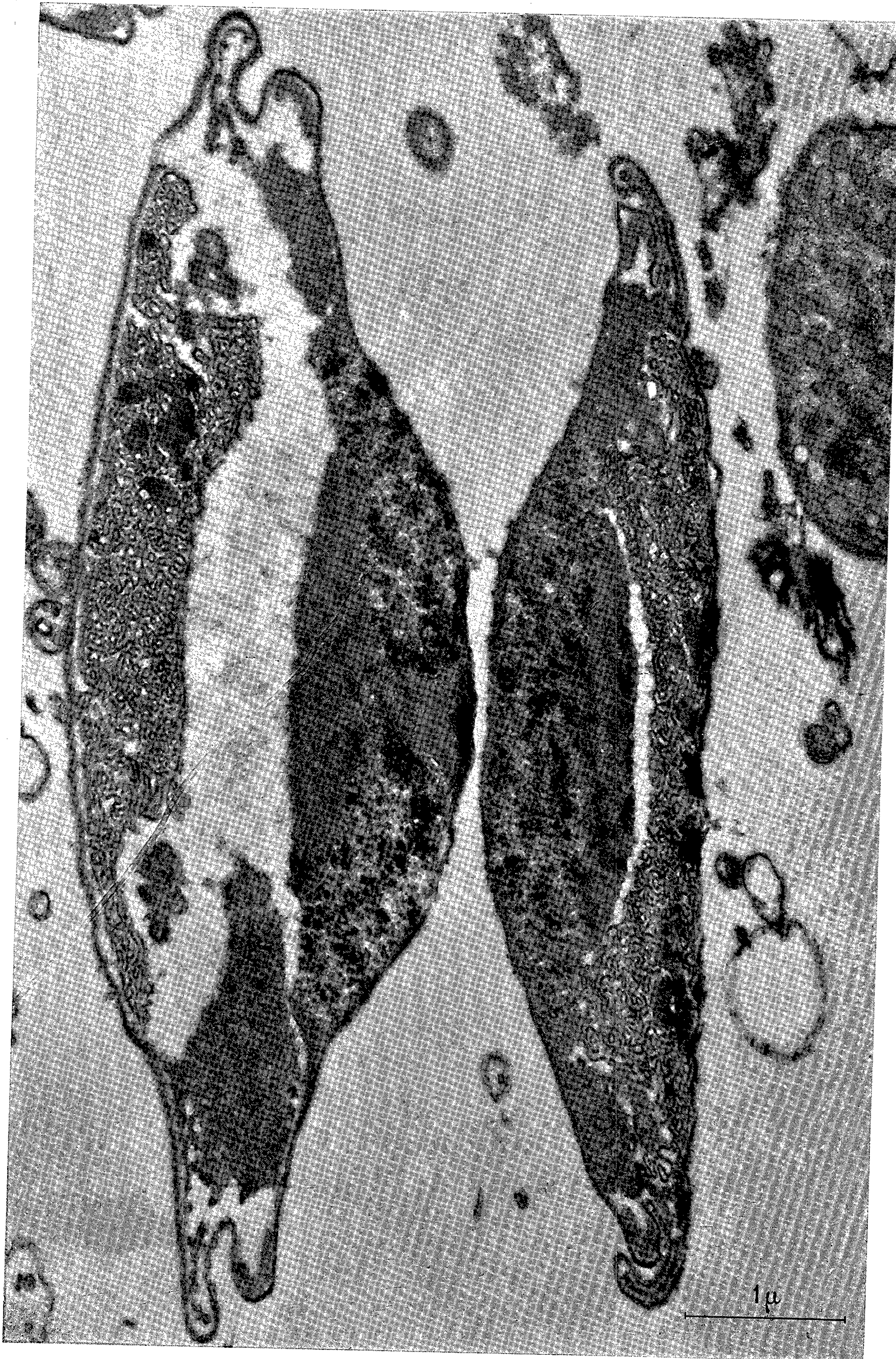
1



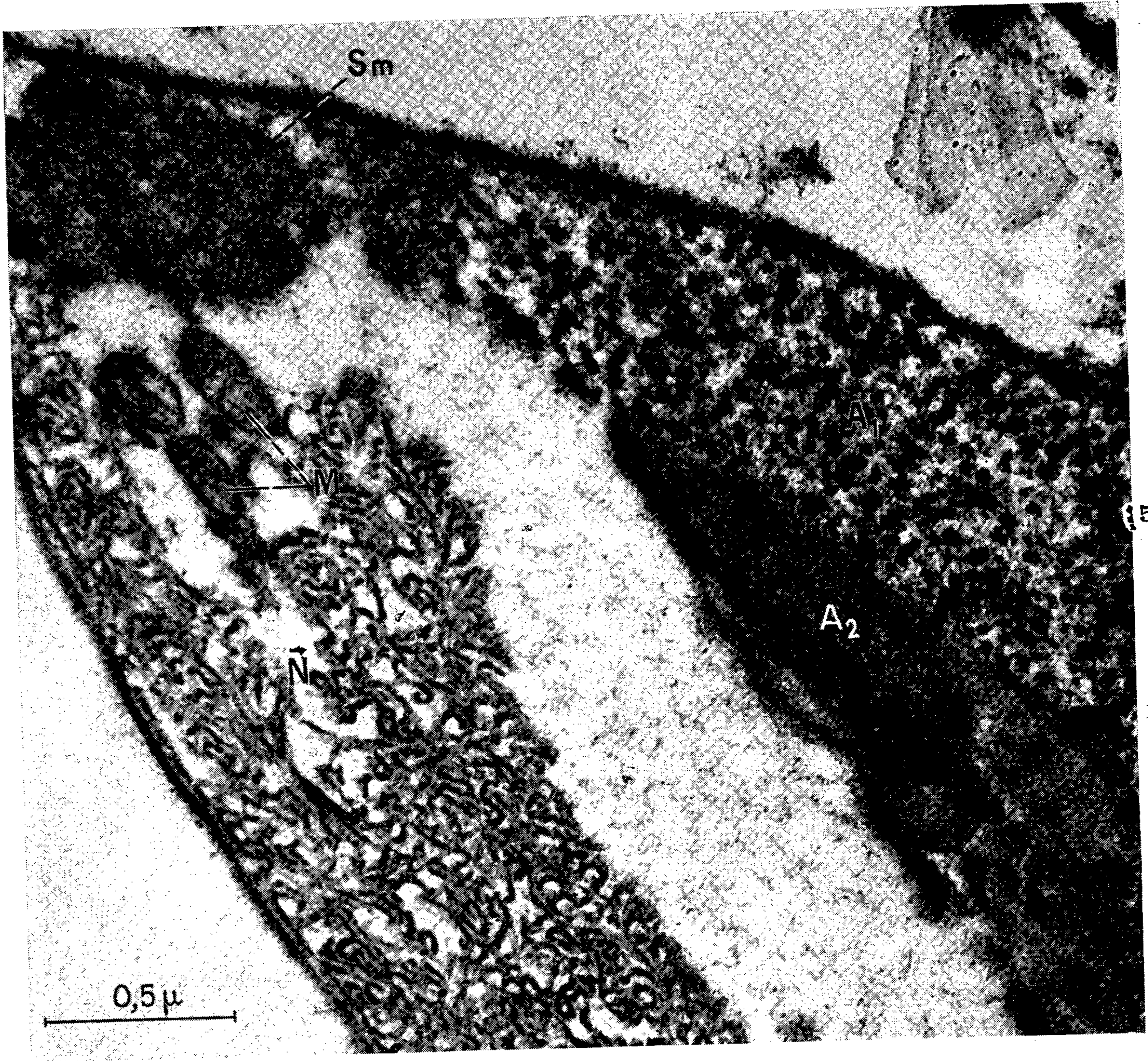
2



3



4



15



6

EXPLICATION DES PLANCHES.

Spermiogenèse de *Spirostreptus castaneus*.

PLANCHE I.

Fig. 1. — Coupe de dictyosomes dans un spermatocyte de deuxième ordre. Remarquer les saccules, ici presque parfaitement rectilignes, parfois partiellement fragmentés en vésicules osmiophiles (en haut et en bas), les vésicules osmiophiles émises par « perlage », à droite et à gauche, l'absence d'espaces vacuolaires à proximité du dictyosome. × 75 000 (gr. direct 30 000).

Fig. 2. — Coupe longitudinale d'une spermatide passant par le centrosome C. On voit nettement la cupule rayonnante qui l'entoure dans sa région inférieure. A_1 et A_2, les deux portions de l'acrosome, déjà bien distinctes à ce stade (A_2 est découpé en secteurs radiaires). N, noyau. × 75 000 (gr. direct 30 000).

PLANCHE II.

Fig. 3. — Coupe longitudinale d'une jeune spermatide. A, acrosome, dans lequel ne sont pas encore nettement différenciées les deux parties, supérieure et inférieure (la coupe ne passe pas ici au niveau du centrosome). N, noyau; M, mitochondries, alignées contre la membrane nucléaire. Dans le reliquat cytoplasmique, Rc, on observe les tubules, T, coupés longitudinalement ou transversalement (leur section transversale est à peu près circulaire). Ces tubules sont également présents dans la région comprise entre la membrane cytoplasmique, l'acrosome et le noyau, à proximité des mitochondries, M. × 42 000 (gr. direct 17 300).

PLANCHE III.

Fig. 4. — Coupe longitudinale de deux spermatozoïdes ayant expulsé le reliquat cytoplasmique. On observe nettement : l'acrosome, avec ses deux parties distinctes (partie supérieure grossièrement granuleuse, partie inférieure découpée en secteurs radiaires, très finement granuleuse, et plus osmiophile); le cratère archoplasmique se voit sur le spermatozoïde de gauche; dans le noyau, séparé de l'acrosome par un espace clair, s'observent les chromosomes, décrivant des circonvolutions et enchevêtrés, et les masses opaques de substance amorphe plus ou moins soudées. En périphérie, au niveau de l'espace clair séparant l'acrosome du noyau, se trouvent les masses de substance marginale d'origine cytoplasmique. Entre ces masses et le noyau s'observent des mitochondries. × 25 000 (gr. direct 10 000).

PLANCHE IV.

Fig. 5. — Coupe longitudinale d'un fragment de spermatozoïde. L'ultrastructure des deux parties de l'acrosome A_1 et A_2 s'observe bien ici. Remarquer aussi la substance marginale, Sm, à l'extérieur des mitochondries, M, et, dans le noyau N, les chromosomes. × 45 000 (gr. direct 17 300).

Fig. 6. — Portion de noyau d'un spermatozoïde dans laquelle on observe les chromosomes. Les cordons chromosomiques sectionnés transversalement se présentent comme des « points » ronds (*voir* à proximité des flèches), ce qui montre qu'il s'agit bien de filaments et non de rubans. × 75 000 (gr. direct 30 000).

Fixations au tétroxyde d'osmium 1 % tamponné selon Palade; coupes à l'ultramicrotome Servall Porter; microscope électronique R. C. A. E. M. U. 3 A.

La rareté du matériel, exotique, n'a pas permis d'obtenir des fixations parfaites.

temps, la lèvre inférieure de ce pli s'accroît vers l'extérieur tout en se recourbant vers le haut où elle vient recouvrir le bourrelet indiqué ci-dessus, et la masse cytoplasmique située au-dessous d'elle, et dont elle est issue, subit, immédiatement sous sa base, une forte constriction. Il en résulte que la *membrane cellulaire n'est plus séparée à ce niveau du noyau que par un isthme étroit.* Un autre phénomène très important a débuté auparavant : sous la face inférieure du noyau, la masse cytoplasmique a différencié une membrane très nette, identique à la membrane cellulaire périphérique. La constriction se poursuivant, l'isthme devient de plus en plus étroit et la membrane cellulaire externe arrive de la sorte au contact de la membrane cytoplasmique sous-nucléaire. Les deux membranes se soudent à leur point de rencontre. Le spermatozoïde est alors complètement enveloppé d'une membrane d'origine cytoplasmique.

Le cytoplasme contenu dans la languette prend exactement l'aspect granuleux de la substance marginale précédemment décrite.

Le spermatozoïde se sépare alors complètement de la masse cytoplasmique sous-jacente, laquelle est l'homologue strict du reliquat cytoplasmique des spermatozoïdes normaux. Les mitochondries et les dictyosomes y demeurent longtemps inchangées, comme dans le cas de l'Escargot étudié récemment par deux d'entre nous; de même y subsistent de très nombreux tubules.

e. Les *chromosomes* ne deviennent apparents qu'au stade des spermatides très âgées. Ce sont des cordons à section circulaire (*fig.* 6, *Pl. IV*, flèches); décrivant des courbes compliquées et enchevêtrées. On peut cependant les suivre sur des longueurs assez considérables. Les chromosomes sont de diamètre uniforme sur toute leur longueur (130-140 Å) et nous n'avons pas réussi à découvrir en eux d'hétérogénéité substantielle.

Ces chromosomes, à aucun stade, ne subissent l'influence polarisante du centrosome, à l'inverse de ce que nous avons constaté dans d'autres spermatozoïdes. Il est vrai qu'ils sont séparés du centrosome par un écran épais de substance acrosomique d'ultrastructure spéciale.

Au fur et à mesure que le spermatozoïde s'individualise, dans le noyau où les chromosomes conservent toujours le *même aspect*, apparaissent des masses irrégulières d'une substance amorphe fortement osmiophile. Cette substance forme des îlots qui peuvent se souder les uns aux autres. L'apparition de la substance amorphe nous paraît correspondre à la transformation que subit le suc nucléaire à la fin de la spermiogenèse de l'*Helix*, phénomène qui touche, dans ce dernier cas, la totalité du suc nucléaire, et rend les chromosomes invisibles.

Le cas de l'Iule confirme les travaux antérieurs de certains d'entre nous, sur la présence de chromosomes déspiralisés dans la tête du sperma-

tozoïde. Nous les avons du reste revus chez d'autres animaux (Criquet : *Locusta migratoria*, observation inédite).

Au spermatozoïde de l'Iule ne manque, en somme, qu'un flagelle. Son autre particularité est la position du centrosome qui, au lieu de se trouver en arrière du noyau, se trouve en avant, au centre de l'acrosome. Mais nous savons que beaucoup de spermatozoïdes possèdent deux centrosomes, un postérieur et un antérieur.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) O. Tuzet et J.-F. Manier, *Ann. Sc. nat.*, *Biol. anim.*, 11e série, 17, 1955, p. 351-356.

(2) C. Bessière, *Arch. Zool. exp. géné.*, 85, 1948, p. 149-236.

(3) P.-P. Grassé, N. Carasso et P. Favard, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 11e série, 18, 1956, p. 339-380.

(4) P.-P. Grassé et N. Carasso, *Nature*, 178 (sous presse).

M. **Georges Darrieus** rend compte des Cérémonies du Centenaire de **Nikola Tesla** qui se sont déroulées à Belgrade du 9 au 12 juillet, et auxquelles il a eu l'honneur de représenter l'Académie. Une douzaine de communications, que précédait une conférence de M. **Niels Bohr** sur la Physique moderne et ses perspectives actuelles, ont évoqué, aves ses développements récents, l'œuvre du grand inventeur des courants polyphasés et des courants à haute fréquence, dont le nom venait d'être adopté définitivement, quelques jours auparavant, à Munich, par la Commission électrotechnique internationale, pour l'unité d'induction magnétique du système Giorgi.

M. **Paul Fallot** présente de la part de son auteur M. Georges Choubert et du Service Géologique du Maroc, dont il est le Conseiller scientifique, la *Carte géologique* au 1/200 000e *de la terminaison occidentale de l'Anti-Atlas* qui englobe les quatre coupures régulières Plage Blanche, Goulimine, Cap Drâ et Taidelt.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Louis Hackspill** : *Études sur le gallium en vue de son extraction au cours de la fabrication de l'alumine* par Pierre de la Bretèque.

CORRESPONDANCE.

Le **Science Council of Japan** adresse à l'Académie le texte du vœu relatif à l'utilisation de l'énergie nucléaire à des fins pacifiques, qu'il a adopté en sa XXIe Assemblée générale, le 28 avril 1956.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° Organisation Européenne pour la Recherche Nucléaire (C. E. R. N.). *Premier rapport annuel.*

2° *Einar (Haimon Harald) Löfstedt. Nachruf* von Karl Mras.

TOPOLOGIE. — *Sur les espaces feuilletés : théorème de stabilité.* Note (*) de MM. **Charles Ehresmann** et **Shih Weishu**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Le théorème de stabilité (¹) de la théorie des *variétés feuilletées* est étendu au cas des *espaces feuilletés* localement simples (²).

Définition. — Une structure *feuilletée* (ou *feuilletage*) (³) sur E est définie par un couple (T, T′) de deux topologies T et T′ sur E vérifiant l'axiome suivant : tout point x de E admet un voisinage U relativement à T′ tel que les topologies induites sur U par T et T′ soient identiques. E muni d'un feuilletage s'appelle *espace feuilleté.* Une composante connexe de E relativement à T′ est appelée *feuille.*

Remarque. — L'application identique de E est une application continue de T′ dans T ; la topologie T est moins fine que T′.

Si W est un ouvert relativement à T, le couple des topologies induites par T et T′ sur W définit le *feuilletage induit* sur W. Les feuilletages forment une espèce de structures locales (³), la topologie sous-jacente à (T, T′) étant T. Les feuilles de E définissent la *relation d'équivalence du feuilletage* et l'espace quotient de E muni de T par cette relation d'équivalence est appelé *espace transverse* $\check{E}$ du feuilletage. Soit $\check{W}$ l'espace transverse de W muni du feuilletage induit. Par passage aux quotients, l'injection canonique de W dans E définit une application continue canonique q de $\check{W}$ dans $\check{E}$, ainsi que de W dans $\check{E}$.

Définition. — Une feuille F du feuilletage de E est dite *simple* lorsque tout point x de F admet un système fondamental de voisinages ouverts W relativement à T tel que l'application canonique de $\check{W}$ dans $\check{E}$ soit un homéomorphisme sur un ouvert de $\check{E}$. Le feuilletage est dit *simple* lorsque toute feuille est simple. Le feuilletage est dit *localement simple* lorsque tout point x de E admet un ouvert W relativement à T tel que le feuilletage induit sur W soit simple. Un tel ouvert W sera dit ouvert simple et une feuille de W sera appelée *plaque.*

Lemme 1. — *La relation d'équivalence d'un espace feuilleté localement simple est ouverte (et, par suite, la frontière d'un ensemble saturé est saturée).*

Une feuille F est dite *propre* lorsque T et T′ induisent la même topologie sur F.

Lemme 2. — *Si* (T, T′) *est un feuilletage de* E *tel que* T′ *soit une topologie régulière et localement connexe, toute feuille simple est propre.*

Lemme 3. — *Soit* (T, T′) *un feuilletage simple de* E *admettant les propriétés suivantes : 1° chaque point* x *et* E *admet un voisinage compact relativement à* T*; 2°* T′ *est régulière et localement connexe; 3° l'espace transverse* Ě *est localement séparé* ([4]). *Alors toute feuille compacte* F *admet un système fondamental de voisinages ouverts, saturés pour la relation d'équivalence du feuilletage de* E *et dont chaque feuille est compacte. Si, de plus,* Ě *est localement régulier,* F *admet aussi un système fondamental de voisinages fermés saturés.*

Soit (T, T′) un feuilletage localement simple sur E. Soit U_0 un voisinage simple de x_0 et U un voisinage simple de x. Un *isomorphisme local transverse* du feuilletage est un homéomorphisme f de $\check{U}_0$ sur $\check{U}$; il sera dit *strict* lorsque $qf = q_0$, où q et q_0 sont les applications canoniques de $\check{U}$ et $\check{U}_0$ dans Ě. Supposons $\check{x} = f(\check{x}_0)$ et soit $X = j^{\lambda}_{\check{x}_0} f$ ([5]). Considérons les triplets (x_0, x, X). Si U_0 et U sont remplacés par des voisinages simples U'_0 et U′, le triplet (x_0, x, X) s'identifie canoniquement à un triplet (x_0, x, X'). Nous définissons ainsi une relation d'équivalence dans l'ensemble des triplets (x_0, x, X) et chaque classe d'équivalence est appelée *jet transverse régulier*. Un jet transverse régulier sera dit *strict* lorsque son représentant (x_0, x, X) vérifie la condition suivante : X est le jet local d'un isomorphisme transverse strict.

Toute plaque P détermine un jet transverse strict canonique (x_0, x, X) pour tout couple de points (x_0, x) de P. Toute chaîne finie ([6]) de plaques reliant x_0 à x détermine un jet transverse strict (x_0, x, X). Les jets ainsi obtenus seront appelés *jets transverses d'holonomie du* feuilletage ; l'ensemble de ces jets forme le *groupoïde d'holonomie* du feuilletage.

L'ensemble des éléments de ce groupoïde, de source et de but x, forme *le groupe d'holonomie* du feuilletage en x_0. *Si* F_0 *est la feuille passant par* x_0, *il existe un homomorphisme canonique du groupe fondamental de* F_0 *en* x_0 *sur ce groupe d'holonomie.*

Fixons un voisinage simple U_0 de x_0. Supposons E muni de T et soit $\tilde{E}_0$ le sous-espace de $J^{\lambda}(E, \check{U}_0)$ formé par les jets locaux $X j^{\lambda}_{x} p$, où p est la projection canonique d'un ouvert simple U sur $\check{U}$ et où X est le jet local d'un isomorphisme local transverse strict de $\check{U}$ dans $\check{U}_0$. Comme $\tilde{E}_0$ est un sous-espace ouvert, il est étalé dans E par la projection α ([5]). Le feuilletage de E correspond par α à un feuilletage de $\tilde{E}_0$. Soit F_0 la feuille de E passant par x_0. On a $F_0 \subset \alpha(\tilde{E}_0)$.

Lemme 4. — *L'image réciproque de* F_0 *par* α *dans* $\tilde{E}_0$ *est un revêtement normal de* F_0 *pour la projection* α. *Si* $\tilde{F}_0$ *est une composante connexe de ce revêtement, le*

groupe d'holonomie du feuilletage en x_0 s'identifie canoniquement au groupe d'holonomie de ce revêtement (7).

LEMME 5. — *Le feuilletage de $\tilde{E}_0$ est simple.*

THÉORÈME DE STABILITÉ. — *Soit* (T, T′) *un feuilletage localement simple de* E *vérifiant les conditions suivantes :* 1° *chaque point x de* E *admet un voisinage compact relativement à* T*;* 2° T′ *est régulière et localement connexe;* 3° *il existe un ouvert simple* U *tel que* $\check{U}$ *soit séparé. Soit* F *une feuille compacte de* E *rencontrant* U *et telle que le groupe d'holonomie du feuilletage en* $x \in F$ *soit fini (condition vérifiée, en particulier, lorsque le groupe fondamental de* F *est fini). Alors* F *admet un système fondamental de voisinages ouverts saturés pour la relation d'équivalence du feuilletage et dont chaque feuille est compacte. Si* $\check{U}$ *est régulier,* F *admet aussi un système fondamental de voisinages fermés saturés dont les feuilles sont compactes.*

Le théorème s'applique, en particulier, aux espaces feuilletés localement isomorphes à $B \times F$, où F est localement connexe et localement compact et où B est localement compact. Un tel feuilletage est défini sur E par un atlas de $B \times F$ sur E compatible avec le pseudogroupe des transformations engendré par l'ensemble des automorphismes locaux de $B \times F$ de la forme $(x, y) \to (\varphi(x), \psi(x, y))$, pour $(xy) \in U \times U'$, où U et U′ sont respectivement des ouverts de B et F. On montre que la conclusion est encore valable en supposant seulement F localement connexe et localement compact.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) G. REEB, *Sur certaines propriétés topologiques des variétés feuilletées* (*Actualités Scientifiques*, Paris, Hermann, 1952).

(2) La méthode de démonstration généralise la méthode indiquée pour les variétés feuilletées par C. Ehresmann dans des conférences au séminaire de M. Lefschetz à Princeton en 1953. Pour la mise au point de cette généralisation, les auteurs de cette Note ont profité de conversations avec A. Haefliger.

(3) C. EHRESMANN, *Annali di Mat.*, 1954, p. 133-142.

(4) Un espace topologique est dit localement séparé (régulier), lorsque tout point admet un voisinage séparé (régulier).

(5) C. EHRESMANN, *Colloque de Géométrie différentielle de Strasbourg*, *C. N. R. S.*, 1953 (*voir* p. 98).

(6) Une chaîne finie d'ouverts reliant x_0 à x est une suite finie d'ouverts $U_0, U_1, \ldots, U_n$ tel que $x_0 \in U_0$, $x \in U_n$, $U_i \cap U_{i+1} \neq \emptyset$ et telle qu'on ait distingué pour chaque $i < n$ une composante connexe de $U_i \cap U_{i+1}$.

(7) Étant donné un revêtement $\tilde{B}$ de B, l'espace somme $B + \tilde{B}$ peut être considéré comme un espace feuilleté localement simple; la topologie T′ est la topologie somme, la topologie T est l'image réciproque de celle de B par la projection de $B + \tilde{B}$ sur B. Le groupe d'holonomie de ce feuilletage en $x \in B$ s'identifie à un groupe d'automorphismes de la fibre de $B + \tilde{B}$ se projetant sur x; en supprimant le point x, qui est fixe pour ces automorphismes, on a un groupe d'automorphismes de la fibre de $\tilde{B}$ appelé groupe d'holonomie du revêtement au-dessus de x. La même notion est définie pour un espace fibré muni d'une connexion intégrable, c'est-à-dire pour un espace fibré à groupe structural discret (*voir* C. EHRESMANN, *Colloque de Topologie*, Bruxelles, 1950, p. 37 et 38).

GÉOMÉTRIE DES NOMBRES. — *Sur des polygones et des polyèdres particuliers.*
Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur a déterminé le nombre de points entiers intérieurs à un polygone entier ou situés sur une surface polyédrale entière ([1]). Il résout le même problème pour les points entiers intérieurs à certains polygones non entiers ou à des prismes entiers.

Théorème 1. — *Après une translation non entière dans le plan d'un réseau, le nombre algébrique des points entiers d'un polygone entier à centre de symétrie est égal à son aire algébrique* ([2]).

Corollaire. — *Si, après la translation, le contour du polygone est vide, le nombre algébrique de ses points entiers intérieurs est égal à son aire.*

a. Le polygone est convexe. — Décomposons la translation en deux translations parallèles aux directions principales du réseau. On peut supposer que les longueurs de leurs vecteurs $\vec{X}$, $\vec{Y}$ soient inférieures à 1, car cela revient à supprimer une translation entière, qui ne fait pas varier E. Soit ABCA′B′C′ le polygone (P) situé entre les parallèles à $\vec{Y}$ par A et A′, que nous supposerons d'abord distinctes des droites AB, A′B′. On peut passer de (P) à (P′), polygone obtenu par la translation $\vec{Y}$, en ajoutant à (P) la bande $ABCA'A'_1C_1B_1A_1$ (opération 1) et en enlevant ensuite la bande $AC'B'A'A'_1B'_1C'_1A_1$ (opération 2). Soient p, p_1, i respectivement les nombres de points entiers sur les contours ABCA′, $A_1B_1C_1A'_1$ et dans la première bande. Le polygone (P) étant symétrique, p est aussi le nombre de points entiers sur le contour AC′B′A′. Comme on passe du parallélogramme BCC_1B_1, par exemple, au parallélogramme $C'B'B'_1C'_1$ par une translation entière, il y a autant de points entiers sur $C'_1B'_1$ que sur B_1C_1, dans $C'B'B'_1C'_1$ que dans BCC_1B_1. Par suite il y a le même nombre de points entiers sur les contours $A_1C'_1B'_1A'_1$ et $A_1B_1C_1A'_1$, ainsi que dans les deux bandes. Par l'opération 1, E augmente de $i+(p_1/2)+[(p-2)/2]$, car les points du contour ABCA′ (autres que A, A′), qui dans (P) comptaient chacun pour 1/2, comptent à présent pour 1. Par contre A et A′, restés périphériques, comptent encore pour 1/2. Par l'opération 2, E diminue de $i+(p_1/2)+(p/2)$. Donc $E_1=E-1$, qui est égal à S (note 5, théorème 1).

On voit de même que $E_1=E_2$ pour (P_1) et le polygone (P_2) qui s'en déduit par la translation $\vec{X}$, car leurs sommets ne sont pas entiers.

Si AB (et donc A′B′) est parallèle à $\vec{Y}$, la démonstration s'applique encore, car A_1B_1 porte un point entier de moins que AB.

b. Le polygone est concave (mais non croisé). — Il est obtenu en enlevant d'un polygone convexe un certain nombre de polygones convexes. Il suffit donc de montrer que si E = S s'applique à un polygone (P), elle s'applique encore

au polygone (P_2) obtenu en lui enlevant deux polygones convexes symétriques (Q), (Q'), entiers à la translation $\vec{X}+\vec{Y}$ près. On peut supposer que ces deux polygones n'ont chacun qu'un seul côté c, c' commun avec (P).

On démontre d'abord comme dans a que $E_1 = S_1$ pour l'ensemble (P_1) des polygones (Q), (Q'). Donc $S_2 = S - S_1 = E - E_1$. Or $E - E_1 = E_2$, car $i = i_2 + i_1 + p_1 - 2a$ (où a est le nombre de points entiers intérieurs au côté c) et $p = p_2 - p_1 + 4a$.

c. Le polygone est croisé. — Dans $\Sigma i_k + (1/2)\Sigma p_k = S + n$ (démonstration du théorème 1 de la Note 7) $S + n$ est remplacé par S.

Remarque. — Par des raisonnements analogues, on voit que le théorème s'applique même à l'ensemble de deux polygones entiers quelconques, symétriques par rapport à un point.

Théorème 2. — *L'aire d'un polygone entier quelconque est égale à la demi-somme des nombres de points entiers intérieurs à deux polygones de contours vides, qui s'en déduisent par deux translations directement opposées.*

Soit Q un polygone entier, croisé ou non, et Q' son symétrique par rapport à un point entier O. Faisons subir à Q, Q' une translation $(\vec{T})$, telle que les contours de leurs transformées Q_1, Q'_1 soient vides. L'aire de l'ensemble Q, Q' est $2S = i_1 + i'_1$. Or Q'_1 et le polygone qui se déduit de Q par la translation $(-\vec{T})$ sont symétriques par rapport à O : ils renferment le même nombre de points entiers.

Théorème 3. — *Le volume* V *d'un parallélépipède entier est lié aux nombres i, f, a, des points entiers intérieurs, dans les faces et sur l'ensemble des arêtes, par*

$$i + \frac{f}{2} + \frac{a}{4} = V + 1. \tag{1}$$

Soient ABCD A'B'C'D' le parallélépipède (P) et s la masse du réseau des points entiers du plan ABCD. Les points entiers de l'espace se trouvent dans des plans π parallèles à ABCD; la distance de deux plans consécutifs est $1/s$. La section de (P) par un plan π_1 passant entre ses bases est un parallélogramme égal à ABCD, entier, ou entier après une translation dans π_1. S désignant son aire quand on prend s pour unité : dans le premier cas, $i + (p/2) = S + 1$ (note V, théorème 1); dans le deuxième cas, $i + (p/2) = S$ (théorème 1). Les égalités pour ABCD, A'B'C'D' et les plans π intermédiaires donnent par addition

$$i + i' + \frac{\mathcal{E}}{2} = (n+1)S + K, \tag{2}$$

où $\mathcal{E}$ est le nombre des points entiers de la surface de (P), n le nombre de parallélépipèdes découpés dans (P) par les plans π, i' et K respectivement le nombre des points entiers intérieurs à ABCD et à l'arête AA'. Or, $nS = V$, $S = i' + (p'/2) + 1$ (p' = nombre de points entiers périphériques de ABCD) et

$2p'+4K=a$. Par suite

$$i+\frac{\mathcal{E}}{2}=V+1+\frac{a}{4} \qquad (2)$$

équivalent à (1), car $\mathcal{E}=f+a$.

THÉORÈME 4. — *Le volume V d'un prisme entier, non croisé, est lié aux nombres i, $\mathcal{E}$, c, l des points entiers intérieurs, sur la surface, sur le contour d'une même base, intérieurs à une même arête latérale par*

$$i+\frac{\mathcal{E}}{2}=V+1+l+\frac{c}{2} \qquad (3)$$

a. Cas du prisme triangulaire. — Complétons le prisme ABC A′ B′ C′ ou (T′) par son symétrique par rapport au centre de la face A A′ B′ B à un parallélépipède ABCD A′B′ C′ D′, qui satisfait (2). Si i', $\mathcal{E}'$, V′, a' c' sont les caractéristiques de (T′) et φ, α, l les nombres de points entiers intérieurs à la face AA′ B′ B et aux arêtes AB et AA′,

$$V=2V', \qquad i=2i'+\varphi, \qquad \mathcal{E}=2\mathcal{E}''-2\varphi-2\alpha-2l-4, \qquad a=4c'-4\alpha+4l-4.$$

La relation (2) prend donc la forme (3), aux accents près.

b. Cas général. — Il suffit de montrer que si un prisme entier (P″) satisfait (3), il y satisfait encore après qu'on lui a accolé par une face commune A A′ B′ B un prisme triangulaire (T′). Or (3) résulte de

$$i'+i''+\frac{\mathcal{E}'+\mathcal{E}''}{2}=V'+V''+2+2l+\frac{c'+c''}{2}$$

par

$$i'+i''=i-\varphi, \qquad \mathcal{E}'+\mathcal{E}''=\mathcal{E}+2\varphi+2\alpha+2l+4,$$
$$V'+V''=V, \qquad c'+c''=c+2\alpha+2.$$

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) Notes 5 à 9, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 686 et **242**, 1956, p. 332, 1570, 1844, 2217.

(2) Il est remarquable que E ne dépende ni de la forme du polygone, ni du nombre de ses lacets, ni de la longueur du vecteur translation, ni de sa direction.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les théorèmes asymptotiques de Kolmogoroff et Smirnov pour des fonctions de distribution discontinues.* Note de M. **Paul Schmid**, présentée par M. Paul Montel.

Soient $X_1, \ldots, X_N$ des variables aléatoires ayant la même fonction de distribution $F(x)$. La fonction empirique de distribution $S_N(x)$ est définie par

$$S_N(x)=\frac{k}{N}$$

où exactement k des N valeurs X_i sont $\leq x$.

Pour des fonctions de distribution continues, M. Kolmogoroff a démontré que la probabilité de l'événement

$$(1)\qquad \sup_{-\infty<x<\infty} |S_N(x) - F(x)| \leq \lambda N^{-\frac{1}{2}}$$

pour $N \uparrow \infty$ tend uniformément en λ vers

$$\sum_{k=-\infty}^{+\infty} (-1)^k e^{-2\lambda^2 k^2},$$

indépendant de $F(x)$.

M. Smirnov a démontré que la probabilité de l'événement

$$(2)\qquad \sup_{-\infty<x<\infty} [S_N(x) - F(x)] \leq \lambda N^{-\frac{1}{2}}$$

tend uniformément en λ vers

$$1 - e^{-2\lambda^2},$$

indépendant de la fonction de distribution continue $F(x)$.

Ces théorèmes ont été démontrés plus tard par d'autres méthodes par Feller et Doob.

On peut démontrer des théorèmes analogues pour des fonctions de distribution discontinues. Les résultats dépendent maintenant des sauts de la fonction de distribution mais non des valeurs de la fonction dans les intervalles de continuité.

THÉORÈME 1. — *Soient* $x_0, \ldots, x_{n-1}$ *les points de discontinuité de la fonction de distribution* $F(x)$. $F(x_\nu) = f_{2\nu+1}$, $F(x_\nu - 0) = f_{2\nu}$, $\nu = 0, \ldots, n-1$, $f_{-1} = 0$, $f_{2n} = 1$. *Pour* $N \uparrow \infty$, *la probabilité de l'événement* (1) *tend uniformément en* λ *vers*

$$\sum_{k=-\infty}^{+\infty} (-1)^k e^{-2\lambda^2 k^2} \Phi_k,$$

$$\Phi_k = \frac{1}{c} \int_{G_k} e^{-\frac{1}{2}\sum_{i,j} \Lambda_{ij} x_i x_j} dx_0 \ldots dx_{2n-1},$$

avec

$$\Lambda_{jj} = \frac{f_{j+1} - f_{j-1}}{(f_j - f_{j-1})(f_{j+1} - f_j)},$$

$$\Lambda_{j\,j+1} = \Lambda_{j+1\,j} = \frac{-1}{f_{j+1} - f_j},$$

$$\Lambda_{ij} = 0 \quad \textit{pour} \quad i < j-1 \quad \textit{où} \quad i > j+1,$$

$$G_k = \bigcup_{p_0, \ldots, p_{n-1} = -\infty}^{+\infty} \{ -\lambda < x_{2\nu} - 2\lambda p_\nu + 2k\lambda(1 - f_{2\nu}) < +\lambda,$$
$$-\lambda < x_{2\nu+1} - 2\lambda p_\nu + 2k\lambda(1 - f_{2\nu+1}) < +\lambda,\ \nu = 0, \ldots, n-1 \},$$

$$c = (2\pi)^n \prod_{j=0}^{2n} (f_j - f_{j-1})^{\frac{1}{2}}.$$

THÉORÈME 1 *a*. — *Pour le cas particulier d'une fonction en escalier*

$$F(x_\nu - 0) = F(x_{\nu-1}) = g_\nu, \quad \nu = 0, \ldots, n, \quad g_0 = 0, \quad g_n = 1,$$

la distribution limite se réduit à

$$\frac{1}{c}\int_{-\lambda}^{+\lambda} e^{-\frac{1}{2}\sum_{i,j}\Lambda_{ij}x_i x_j}\, dx_1 \ldots dx_{n-1},$$

avec

$$\Lambda_{jj} = \frac{g_{j+1} - g_{j-1}}{(g_{j+1} - g_j)(g_j - g_{j-1})},$$

$$\Lambda_{j\,j-1} = \Lambda_{j-1\,j} = \frac{-1}{g_j - g_{j-1}},$$

$$\Lambda_{ij} = 0 \quad \textit{pour} \quad i < j - 1 \quad \textit{où} \quad i > j + 1,$$

$$c = (2\pi)^{\frac{(n-1)}{2}} \prod_{j=0}^{n-1} (g_{j+1} - g_j)^{\frac{1}{2}}.$$

THÉORÈME 2. — *Pour la même fonction de distribution que dans le théorème 1, la probabilité de l'événement* (2) *tend pour* $N \uparrow \infty$ *uniformément en* λ *vers*

$$\sum_{k=0}^{l} (-1)^k e^{-2\lambda^2 k^2} \Phi_k^+$$

$$\Phi_k^+ = \frac{1}{c}\int_{G_k^+} e^{-\frac{1}{2}\sum_{i,j}\Lambda_{ij}x_i x_j}\, dx_0 \ldots dx_{2n-1},$$

$$G_k^+ = \bigcup_{p_0, \ldots, p_{n-1} = 0}^{1} \{ x_{2\nu} < -2\lambda p_\nu - (-1)^{p_\nu} 2\lambda k(1 - f_{2\nu}) + \lambda,$$
$$x_{2\nu+1} < -2\lambda p_\nu - (-1)^{p_\nu} 2\lambda k(1 - f_{2\nu+1}) + \lambda, \ \nu = 0, \ldots, n-1\}$$

THÉORÈME 2 *a*. — *Pour la même fonction en escalier que dans le théorème 1 a, la probabilité de l'événement* (2) *tend pour* $N \uparrow \infty$ *uniformément en* λ *vers*

$$\frac{1}{c}\int_{-\infty}^{\lambda} e^{-\frac{1}{2}\sum_{i,j}\Lambda_{ij}x_i x_j}\, dx_1 \ldots dx_{n-1}.$$

Tous ces théorèmes gardent leur validité si le nombre des points de discontinuité est infini.

On peut démontrer ces théorèmes par la méthode de Kolmogoroff ou celle de Doob. Pour la méthode de Doob, il faut appliquer le théorème généralisé de Donsker. Pour les théorèmes 1 et 2, on est ramené au problème du mouvement brownien dans une dimension, où existeraient pendant certains intervalles de temps des barrières absorbantes d'abscisses linéairement dépendantes du temps. Dans le cas des théorèmes 1 *a* et 1 *b*, par contre, cette absorption n'aurait lieu que pour certaines valeurs discrètes du temps.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Sur la vibration forcée d'un sol stratifié.* Note (*) de M. **Marcel Davin**, transmise par M. René Thiry.

Burmister (1) a donné la théorie des efforts et déformations dans un sol stratifié à deux couches, une supérieure d'épaisseur h, une inférieure indéfinie en profondeur, sous l'action d'une charge statique. Nous nous proposons d'étendre cette théorie au cas d'une charge dynamique.

La solution élémentaire, au moyen de laquelle on peut recomposer à la surface libre tout système de charges bornées, variant arbitrairement dans l'espace et même dans le temps, est l'*onde plane sinusoïdale, de dilatation ou de distorsion, pénétrante ou non.* Supposons verticales les forces appliquées. L'onde plane pénétrante s'exprime alors comme suit, pour un choix convenable de $\overrightarrow{Ox}$.

$$(1)\quad \left\{\begin{array}{ll} u_{ij} = \frac{1}{2} A_i \sin(sx + pt - r_i z + \varphi_{i,j}) & (i = 1 \text{ pour le milieu supérieur}), \\ w_{i,j} = \frac{1}{2} B_i \sin(sx + pt - r_i z + \varphi_{i,j}) & (i = 2 \quad » \quad » \quad \text{inférieur}); \end{array}\right.$$

s et p sont essentiellement positifs. Oz orienté vers le bas.

Suivant les notations de Timoshenko (2), r resp. A resp. B avec $j = 1$ sont réservés à l'onde de dilatation, b resp. C resp. D avec $j = 2$ les remplacent pour l'onde de distorsion. r et b sont positifs pour les ondes descendantes. *Dans le milieu supérieur seulement*, il y a des ondes remontantes, pour lesquelles nous changeons r, b en $-r$, $-b$, et accentuons les lettres A, B, C, D. Les célérités sont : dilatation, $c_{i1} = \sqrt{(2G_i + \lambda_i)/\varpi_i}$; distorsion, $c_{i2} = \sqrt{G_i/\varpi_i}$. La quantité p/s, qui a les dimensions d'une célérité, est notée c.

Par combinaison de deux ondes symétriques par rapport au plan yz on obtient le doublet, stationnaire en surface ou section horizontale

$$(2)\quad \left\{\begin{array}{l} u_{i,j} = A_i \sin sx \cos(pt - r_i z + \varphi_{i,j}) \\ w_{i,j} = B_i \cos sx \sin(pt - r_i z + \varphi_{i,j}) \end{array}\right\} \quad (\text{cas d'une onde descendante}).$$

Les équations de la théorie de l'élasticité imposent les relations

$$r_i = s\sqrt{_{i1}},\qquad b = s\sqrt{_{i2}},\qquad Bs + Ar = 0,\qquad Cs - Db = 0$$
$$\left(\sqrt{_{ij}} \text{ signifiant } \sqrt{\frac{c^2}{c_{ij}^2} - 1}\right)$$

et la condition pour que toutes les ondes prévues soient pénétrantes est que c soit supérieur à tous les c_{ij}. Chaque onde est donc bien définie par la donnée d'un seul nombre complexe, $A_i e^{i\varphi_{ij}}$ par exemple, noté $\overline{A}_i$. Il y a trois ondes de dilatation et trois de distorsion, il faut six équations :

1° Deux conditions de continuité des déplacements à l'intersurface

$$\overline{A}_1 e^{-ir_1h} + \overline{A}'_1 e^{ir_1h} + \overline{C}_1 e^{-ib_1h} + \overline{C}'_1 e^{ib_1h} = \overline{A}_2 e^{-ir_2h} + \overline{C}_2 e^{-ib_2h}, \tag{3}$$

$$(-\overline{A}_1 e^{-ir_1h} + \overline{A}'_1 e^{ir_1h})\sqrt{\ }_{11} + \frac{(-\overline{C}_1 e^{-ib_1h} + \overline{C}'_1 e^{ib_1h})}{\sqrt{\ }_{12}} = -\overline{A}_2 e^{-ir_2h}\sqrt{\ }_{21} + \frac{\overline{C}_2 e^{-ib_2h}}{\sqrt{\ }_{22}}. \tag{3 bis}$$

2° Deux conditions fournies par les contraintes données sur la surface [la contrainte tangentielle est supposée nulle, la contrainte normale représentée par $N\cos(pt + \varphi_N)\cos sx$, définie par le nombre complexe $N e^{i\varphi_N}$, noté $\overline{N}$].

$$(\overline{A}_1 + \overline{A}'_1)\left(\frac{c^2}{c_{12}^2} - 2\right) - 2(\overline{C}_1 + \overline{C}'_1) = \frac{\overline{N}}{Gs}, \tag{4}$$

$$(\overline{A}_1 - \overline{A}'_1)\, 2\sqrt{\ }_{11} + (\overline{C}_1 - \overline{C}'_1)\frac{\left(\frac{c^2}{c_{12}^2} - 2\right)}{\sqrt{\ }_{12}} = 0. \tag{4 bis}$$

3° Deux conditions de continuité des contraintes à travers l'intersurface

$$Q\left[(\overline{A}_1 e^{-ir_1h} + \overline{A}'_1 e^{ir_1h})\left(\frac{c^2}{c_{12}^2} - 2\right) - 2(\overline{C}_1 e^{-ib_1h} + \overline{C}'_1 e^{ib_1h})\right] = \overline{A}_2 e^{ir_2h}\left(\frac{c^2}{c_{22}^2} - 2\right) - 2\,\overline{C}_2 e^{-ib_2h}, \tag{5}$$

$$Q\left[(\overline{A}_1 e^{-ir_1h} - \overline{A}'_1 e^{ir_1h})\, 2\sqrt{\ }_{11} + (\overline{C}_1 e^{-ib_1h} - \overline{C}'_1 e^{ib_1h})\frac{\left(\frac{c^2}{c_{12}^2} - 2\right)}{\sqrt{\ }_{12}}\right] = \overline{A}_2 e^{-ir_2h} \times 2\sqrt{\ }_{21} + \overline{C}_2 e^{-ib_2h}\frac{\left(\frac{c^2}{c_{12}^2} - 2\right)}{\sqrt{\ }_{22}}. \tag{5 bis}$$

$Q = \dfrac{G_1}{G_2}$ (rapport des coefficients G des deux milieux).

Grâce aux inconnues auxiliaires suivantes :

$$\begin{cases} \overline{\mathcal{A}}_1 = \overline{A}_1 e^{-ir_1h} + \overline{A}'_1 e^{ir_1h}, & \overline{\mathcal{C}}_1 = \overline{C}_1 e^{-ib_1h} + \overline{C}'_1 e^{ib_1h}, & \overline{\mathcal{A}}_2 = \overline{A}_2 e^{-ir_2h}; \\ \overline{\mathcal{A}}'_1 = -\overline{A}_1 e^{-ir_1h} + \overline{A}'_1 e^{ir_1h}, & \overline{\mathcal{C}}'_1 = -\overline{C}_1 e^{-ib_1h} + \overline{C}'_1 e^{ib_1h}, & \overline{\mathcal{C}}_2 = \overline{C}_2 e^{-ib_2h}; \end{cases} \tag{6}$$

le système se ramène au système des deux équations suivantes (7), (7 *bis*)

$$\begin{aligned} \frac{\overline{N}}{Gs} = {} & \overline{\mathcal{A}}_2\Big[\big(c_{12}^2 c_{22}^{-2} Q^{-1}\cos r_1 h + i\sqrt{\ }_{11}^{(-1)}\sqrt{\ }_{21}\sin r_1 h\big)(c^2 c_{12}^{-2} - 2) - 2(1 - c_{12}^2 c_{22}^{-2} Q^{-1})\cos b_1 h \\ & \quad + (Q^{-1} - 1)c_{12}^2 c^{-2}\big[\big(-2\cos r_1 h + 2i\sqrt{\ }_{11}^{(-1)}\sqrt{\ }_{21}\sin r_1 h\big)(c^2 c_{12}^{-2} - 2) \\ & \quad - 2\big(2\cos b_1 h + 2i\sqrt{\ }_{21}\sqrt{\ }_{12}\sin b_1 h\big)\big]\Big] \\ & + \overline{\mathcal{C}}_2\Big[-i\big(1 - c_{12}^2 c_{22}^{-2} Q^{-1}\big)\sqrt{\ }_{11}^{(-1)}\sqrt{\ }_{22}^{(-1)}\sin r_1 h\,(c^2 c_{12}^{-2} - 2) \\ & \quad - 2\big(\cos b_1 h + i c_{12}^2 c_{22}^{-2} Q^{-1}\sqrt{\ }_{22}^{(-1)}\sqrt{\ }_{12}\sin b_1 h\big) \\ & \quad + (Q^{-1} - 1)c_{12}^2 c^{-2}\big[\big(-2\cos r_1 h - 2i\sqrt{\ }_{11}^{(-1)}\sqrt{\ }_{22}^{(-1)}\sin r_1 h\big)(c^2 c_{12}^{-2} - 2) \\ & \quad - 2\big(2\cos b_1 h - 2i\sqrt{\ }_{22}^{(-1)}\sqrt{\ }_{12}\sin b_1 h\big)\big]\Big] \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
0 = \;& \overline{\mathcal{A}}_2\Big[2ic_{12}^2 c_{22}^{-2} Q^{-1}\sqrt{\;}_{11}\sin r_1 h + 2\sqrt{\;}_{21}\cos r_1 h \\
&\quad + i(1 - c_{12}^2 c_{22}^{-2} Q^{-1})(c^2 c_{12}^{-2} - 2)\sqrt{\;}_{12}^{-(-1)}\sin b_1 h \\
&\quad + (Q^{-1} - 1)c_{12}^2 c^{-2}\Big[\big(-4i\sqrt{\;}_{11}\sin r_1 h + 4\sqrt{\;}_{21}\cos r_1 h\big) \\
&\qquad\qquad + (c^2 c_{12}^{-2} - 2)\big(2i\sqrt{\;}_{12}^{-(-1)}\sin b_1 h + 2\sqrt{\;}_{21}\cos b_1 h\big)\Big]\Big] \\
& + \overline{\mathcal{C}}_2\Big[-2(1 - c_{12}^2 c_{22}^{-2} Q^{-1})\sqrt{\;}_{22}^{-(-1)}\cos r_1 h + i(c^2 c_{12}^{-2} - 2)\sqrt{\;}_{12}^{-(-1)}\sin b_1 h \\
&\quad + c_{12}^2 c_{22}^{-2} Q^{-1}(c^2 c_{12}^{-2} - 2)\sqrt{\;}_{22}^{-(-1)}\cos b_1 h \\
&\quad + (Q^{-1} - 1)c_{12}^2 c^{-2}\Big[\big(-4i\sqrt{\;}_{11}\sin r_1 h - 4\sqrt{\;}_{22}^{-(-1)}\cos r_1 h\big) \\
&\qquad\qquad + (c^2 c_{12}^{-2} - 2)\big(2i\sqrt{\;}_{12}^{-(-1)}\sin b_1 h - 2\sqrt{\;}_{22}^{-(-1)}\cos b_1 h\big)\Big]\Big].
\end{aligned}
$$

On en tire $\overline{\mathcal{A}}_2$ et $\overline{\mathcal{C}}_2$, puis les six inconnues $\overline{A}_1$, $\overline{A}'_1$, $\overline{C}_1$, $\overline{C}'_1$, $\overline{A}_2$, $\overline{C}_2$ et l'on peut ainsi recomposer la solution correspondant à une donnée

$$N = \cos pt\, F(x, y) + \sin pt\, G(x, y)$$

si le spectre des fonctions $F(x, y)$ et $G(x, y)$ ne comporte pas de longueur d'onde inférieure à la plus grande des quantités $2\pi c_{ij}:p$. Sinon, il faut faire appel aux ondes non pénétrantes.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) *J. Appl. Phys.*, **16**, février, mars et mai 1945.

(2) *Théorie de l'Élasticité*, § **121** et dernier dans l'édition de 1936.

RELATIVITÉ. — *Définition d'un élément de volume invariant pour un système en mouvement.* Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'élément de volume, tel qu'il est habituellement défini, n'est pas un invariant. Il en résulte que les grandeurs finies qui s'obtiennent par une intégrale de volume à partir des grandeurs densitaires, n'ont pas la même variance que ces dernières. C'est là un état de choses fort désagréable et qui est la source de nombreuses difficultés. Nous allons montrer qu'il est possible de définir d'une manière très générale, un élément de volume qui conserve la même valeur dans tous les systèmes galiléens.

Rappelons d'abord brièvement la définition habituelle. Dans le système primé où le corps est au repos, le volume v' est donné par l'expression

$$v' = \iiint_v dv' = \iiint_v dx'_1\, dx'_2\, dx'_3, \tag{1}$$

en supposant que les trois côtés du parallélépipède élémentaire soient parallèles aux trois axes rectangulaires.

Dans le système non primé où le corps est en mouvement uniforme, si l'on

convient de définir le volume par une expression ayant la même forme que (1) on aura

$$v = \iiint_v dv = \iiint_v dx_1\,dx_2\,dx_3, \tag{2}$$

étant convenu que l'on se place dans le cas de la simultanéité (les coordonnées de tous les points du volume sont mesurées au même instant, soit $dx_4 = 0$). Notons, comme il est bien connu, que si la simultanéité est réalisée pour le système non primé, elle ne l'est pas pour le système primé, mais l'expérience montre que dans ce dernier système où le corps est au repos, le dx'_4 n'intervient pas conformément à (1).

Si les expressions (1) et (2) ont la même forme, il est facile de voir qu'elles n'ont pas la même valeur. En effet, d'après la formule du changement de variables dans les intégrales multiples, on a

$$\iiint dx'_1\,dx'_2\,dx'_3 = \iiint \frac{D(x'_1 x'_2 x'_3)}{D(x_1 x_2 x_3)}\,dx_1\,dx_2\,dx_3. \tag{3}$$

Or, pour une transformation de Lorentz pure, si $dx_4 = 0$, on a

$$dx'_u = \left\{ \delta_{uv} + \frac{\beta_u \beta_v}{\beta^2}\left[\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right]\right\} dx^v; \qquad (u, v = 1, 2, 3). \tag{4}$$

On trouve alors que le jacobien de (3) est égal à $1/\sqrt{1-\beta^2}$, d'où

$$v = \sqrt{1-\beta^2}\, v'. \tag{5}$$

Le volume du corps en mouvement serait donc plus petit que le volume du corps au repos. Mais tout ceci est une affaire de définition et l'on peut convenir d'appeler élément de volume du corps en mouvement l'expression

$$dv = \frac{dx_1\,dx_2\,dx_3}{\sqrt{1-\beta^2}} = dx'_1\,dx'_2\,dx'_3 = dv', \tag{6}$$

la simultanéité des mesures étant toujours supposée réalisée. Cette définition (6) a l'avantage de conserver l'invariance des grandeurs dans l'intégration en volume. Par exemple, la force finie F^p est un quadrivecteur d'Univers, et il en est de même de la densité de force f^p. On a

$$F^p = \iiint_v f^p\,dv = \iiint f^p \frac{dx_1\,dx_2\,dx_3}{\sqrt{1-\beta^2}} \tag{7}$$

Si l'on égale f^p à $\rho_0 \Gamma^p$ où Γ^p est la quadriaccélération et ρ_0 la densité de masse « au repos », on peut passer à l'expression relative à une particule matérielle quasi-ponctuelle; on peut alors faire sortir Γ^p de l'intégrale et l'on obtient l'expression habituelle

$$F^p = m_0 \Gamma^p \qquad \text{avec} \qquad m_0 = \iiint_v \rho_0\,dv.$$

Il en serait de même pour la densité de moment cinétique orbital m^{pq} qui a la même variance que la grandeur intégrée M^{pq}.

Il est facile de généraliser l'expression (6) de l'élément de volume invariant en s'affranchissant de la simultanéité, avec un parallélépipède dont les trois arêtes ne forment pas un trièdre trirectangle ; elle s'écrit

$$(8)\qquad ic.dv = \begin{vmatrix} \Delta_1 x_1 & \Delta_1 x_2 & \Delta_1 x_3 & \Delta_1 x_4 \\ \Delta_2 x_1 & \Delta_2 x_2 & \Delta_2 x_3 & \Delta_2 x_4 \\ \Delta_3 x_1 & \Delta_3 x_2 & \Delta_3 x_3 & \Delta_3 x_4 \\ V_1 & V_2 & V_3 & V_4 \end{vmatrix}$$

où V_p, avec $p = 1, 2, 3, 4$, est la quadrivitesse relativiste. On peut développer (8) suivant la quatrième ligne et écrire

$$(9)\qquad dv = V_q\, d\tau^q \qquad (q = 1, 2, 3, 4),$$

avec

$$(10)\qquad ic.d\tau^4 = \begin{vmatrix} \Delta_1 x_1 & \Delta_1 x_2 & \Delta_1 x_3 \\ \Delta_2 x_1 & \Delta_2 x_2 & \Delta_2 x_3 \\ \Delta_3 x_1 & \Delta_3 x_2 & \Delta_3 x_3 \end{vmatrix}; \qquad ic.d\tau^w = - \begin{vmatrix} \Delta_1 x_u & \Delta_1 x_v & \Delta_1 x_4 \\ \Delta_2 x_u & \Delta_2 x_v & \Delta_2 x_4 \\ \Delta_3 x_u & \Delta_3 x_v & \Delta_3 x_4 \end{vmatrix}$$

où u, v, w est une permutation paire de 1, 2, 3. Dans (9) il y a une somme de 1 à 4 sur l'indice muet q. Les $\Delta_u x_4$ signifient que les mesures des positions des extrémités des vecteurs élémentaires de composantes $\Delta_u x_1$, $\Delta_u x_2$, $\Delta_u x_3$ ont été faites à des intervalles de temps qui diffèrent de $\Delta_u x_4/ic$.

Quand la simultanéité est réalisée, on a $\Delta_u x_4 = 0$ et (9), (10) redonnent (6), si les côtés de l'élément de volume parallélépipédique sont parallèles aux axes, puisque alors

$$(11)\qquad V_4 = \frac{ic}{\sqrt{1-\beta^2}}, \qquad d\tau^4 = \frac{1}{ic}\begin{vmatrix} \Delta_1 x_1 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_2 x_2 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_3 x_3 \end{vmatrix}.$$

Enfin quand $\vec{v} = 0$, on a

$$(12)\qquad dv = \begin{vmatrix} \Delta_1 x_1 & \Delta_1 x_2 & \Delta_1 x_3 \\ \Delta_2 x_1 & \Delta_2 x_2 & \Delta_2 x_3 \\ \Delta_3 x_1 & \Delta_3 x_2 & \Delta_3 x_3 \end{vmatrix},$$

quels que soient les $\Delta_u x_4$, ce qui est bien la définition classique habituelle de l'élément de volume pour un corps au repos.

Comme exemple d'application de (9), (10) indiquons l'expression de la quantité d'électricité « au repos » contenue dans l'élément de volume d'un corps en mouvement, soit

$$(13)\qquad dQ_0 = \rho_0\, dv = \rho_0 V_q\, d\tau^q,$$

et si

$$(14)\qquad J_q = \rho_0 V_q \qquad \text{on a} \qquad dQ_0 = J_q\, d\tau^q.$$

En électromagnétisme, on est amené à prendre les intégrales de volume de certains tenseurs, mais on ne change pas la variance. Par exemple pour les intégrales des potentiels retardés, on a

$$A^p = \iiint [J^p] \frac{d\xi\, d\eta\, d\zeta}{r}, \tag{15}$$

l'élément d'intégration invariant n'est pas ici l'expression (9) mais $d\xi\, d\eta\, d\zeta/r$ avec $r = c(t - \tau)$.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Decomposition en paramètres de Clebsch de l'impulsion de Dirac et interprétation physique de l'invariance de jauge des équations de la Mécanique ondulatoire.* Note (*) de MM. **Georges Jakobi** et **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'introduction des angles d'Euler relativistes permet d'écrire la décomposition de Clebsch de l'impulsion, dans le cadre de la représentation hydrodynamique de l'onde de Dirac. On met en évidence le rôle de l'angle de rotation propre, ce qui explique l'invariance de jauge comme étant l'impossibilité de définir une rotation propre absolue dans un fluide à spin.

1. *Décomposition de l'impulsion du fluide de Dirac en paramètres de Clebsch.* — Utilisant les résultats d'une Note précédente ([1]) reprenons l'expression du spineur

$$q = \sqrt{D}\, e^{i\sigma_4\frac{A}{2}} e^{\alpha_1\frac{\gamma_1}{2}} e^{\alpha_2\frac{\gamma_2}{2}} e^{\alpha_3\frac{\gamma_3}{2}} e^{i\sigma_3\frac{\psi}{2}} e^{i\sigma_1\frac{\theta}{2}} e^{i\sigma_3\frac{\varphi}{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \tag{I}$$

où ψ, θ, φ, γ_i sont les angles d'Euler relativistes.

Introduisons cette expression dans le courant de Gordon :

$$g_\mu = \frac{1}{i} q^* [\partial_\mu] \alpha_4 q.$$

et le courant de Proca :

$$p_\mu = \frac{1}{i} q^* [\partial_\mu] \alpha_5 q.$$

Il vient

$$g_\mu = \Omega_1 \partial_\mu \varphi + \Omega_1 \cos\theta\, \partial_\mu \psi + m_{14} \partial_\mu \gamma_1 + (m_{24} \operatorname{ch} \gamma_1 - m_{12} \operatorname{sh} \gamma_1)\, \partial_\mu \gamma_2 + \Omega_2 \cos\theta\, \partial_\mu \gamma_3,$$
$$p_\mu = \Omega_2 \partial_\mu \varphi + \Omega_2 \cos\theta\, \partial_\mu \psi + m_{23} \partial_\mu \gamma_1 + (m_{31} \operatorname{ch} \gamma_1 + m_{34} \operatorname{sh} \gamma_1)\, \partial_\mu \gamma_2 - \Omega_1 \cos\theta\, \partial_\mu \gamma_3,$$

où les $m_{\mu\nu}$ sont les composantes du moment électromagnétique de Dirac.

Ces relations semblent difficiles à interpréter. Appliquons alors la même décomposition du vecteur impulsion d'Yvon-Takabayasi ([2])

$$k_\mu = \frac{\hbar}{2} \frac{\Omega_1 g_\mu + \Omega_2 p_\mu}{D}.$$

Cette impulsion a du reste la même expression que celle du fluide de Møller-Weyssenhoff, ce qui permet d'interpréter le fluide de Dirac comme étant un fluide à spin avec tensions internes ([3]).

On trouve aisément

$$k_\mu = \frac{\hbar}{2} D(\partial_\mu \varphi + \cos\theta\, \partial_\mu \psi) + \frac{\hbar}{2}(\Omega_1 m_{23} + \Omega_2 m_{14})\, \partial_\mu \gamma_1$$
$$+ \frac{\hbar}{2}[(\Omega_1 m_{24} + \Omega_2 m_{31})\, \mathrm{ch}\gamma_1 - (\Omega_1 m_{12} - \Omega_2 m_{34})\, \mathrm{sh}\gamma_1]\, \partial_\mu \gamma_2.$$

Prenons l'impulsion « par particule » en divisant par la densité invariante du fluide, D. En même temps, simplifions l'expression en appliquant la décomposition du moment électromagnétique de Pauli-Kofinck ([4]). Il vient :

$$\text{(II)} \quad \boxed{\begin{aligned} \frac{k_\mu}{D} &= \frac{\hbar}{2}(\partial_\mu \varphi + \cos\theta\, \partial_\mu \psi) + \frac{\hbar}{2}\frac{1}{D^2}(s_2 j_3 - s_3 j_2)\, \partial_\mu \gamma_1 \\ &+ \frac{\hbar}{2}\frac{1}{D^2}[(s_3 j_1 - s_1 j_3)\, \mathrm{ch}\gamma_1 - (s_3 j_4 - s_4 j_3)\, \mathrm{sh}\gamma_1)\, \partial_\mu \gamma_2]. \end{aligned}}$$

On peut alors écrire, avec des définitions évidentes

$$\text{(II')} \quad \boxed{\frac{k_\mu}{D} = \frac{\hbar}{2}\partial_\mu \varphi + \frac{\hbar}{2}\sum_{\alpha=1}^{4} \xi_\alpha\, \partial_\mu \eta_\alpha.}$$

Cette décomposition n'est autre que la décomposition de Clebsch ([5]). Cette décomposition s'applique en hydrodynamique classique au vecteur vitesse qui est colinéaire à l'impulsion. Pour un fluide relativiste à spin, l'impulsion n'est plus colinéaire à la vitesse et seule l'impulsion se décompose en paramètres de Clebsch.

A l'approximation non relativiste $\mathrm{sh}\gamma_i$ et les composantes d'espaces j_i du courant deviennent négligeables. On voit alors sur (II) que deux paramètres de Clebsch s'annulent et les composantes d'espace de k_μ/D pourront s'écrire

$$\text{(III)} \quad \boxed{m\vec{v} = \frac{\hbar}{2}(\vec{\nabla}\varphi + \cos\theta\, \vec{\nabla}\psi),}$$

ce qui n'est autre que la décomposition de l'impulsion de Pauli ([6]) laquelle est alors colinéaire au courant de convection.

On voit que l'angle de rotation propre φ joue un rôle privilégié dans la théorie.

En effet, l'approximation sans spin de l'équation de Pauli consistera à annuler l'angle de nutation θ et l'angle de précession ψ ce qui équivaut à rendre les spins parallèles. Une des composantes du spineur de Pauli s'annule et l'autre s'identifie à l'onde de Schrödinger. La phase S de cette onde, introduite par M. Louis de Broglie, est alors telle que

$$S = \frac{\hbar}{2}\varphi.$$

On voit que l'angle de rotation propre s'identifie à la fonction de Jacobi ([7]). L'expression (I) du spineur montre, compte tenu du fait que la matrice σ_3 est diagonale, que l'on peut écrire

$$q = e^{i\frac{\varphi}{2}}\Phi \tag{IV}$$

où Φ est un spineur ne dépendant pas de φ ([8]). On peut rapprocher l'expression (IV) de l'expression du spineur de Dirac:

$$q = e^{i\frac{S}{\hbar}}\Phi \tag{IV'}$$

introduite par MM. Louis de Broglie et Pauli dans l'approximation W.K.B. ([9]) et par M. Vigier dans son interprétation du courant de Dirac ([10]). Il semble donc que la phase S introduite par ces auteurs s'identifie à un facteur près, à la rotation propre de la particule.

2. *Sur l'invariance de jauge de première espèce.* — On sait que dans un champ dont les équations dérivent d'un lagrangien $L(\psi, \psi^*, \partial_\mu\psi, \partial_\mu\psi^*)$, on ne peut définir un courant conservatif que si le lagrangien en plus de l'invariance relativiste jouit de l'invariance de jauge de première espèce, c'est-à-dire si l'on a

$$L(\psi e^{i\alpha}) = L(\psi),$$

α étant une constante. La fonction d'onde doit donc pouvoir garder une indétermination sur sa phase.

Si le champ décrit une particule à spin, on sait d'après la théorie de la fusion ([11]) que ψ est, soit le spineur q de Dirac, soit un tenseur de l'espace des spineurs. La relation (IV) montre alors que

$$\psi = e^{in\frac{\varphi}{2}}\chi,$$

φ étant toujours l'angle de rotation propre.

L'indétermination de phase peut être considérée comme portant sur l'angle φ. L'invariance de jauge signifie alors qu'il est impossible de définir une rotation *absolue* en un point du fluide et que l'on peut seulement parler de différences d'états de rotation d'un point à un autre, ce qui est bien naturel.

Mais toutes les équations obtenues par fusion des équations de Dirac décrivent des fluides à spin. On peut leur appliquer les considérations de notre Note précédente ([12]) et dire que le spin n'est que l'apparence macroscopique d'une rotation classique existant au niveau microscopique. Il semble donc que l'invariance de jauge ne soit autre que le reflet de l'invariance relativiste des équations qui décrivent le mouvement des « molécules » du fluide. Ce résultat reste encore à démontrer.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) G. Jakobi et G. Lochak, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 276.

(2) Yvon, *J. Phys. Rad.*, 8e série, 1, 1940, p. 18; Takabayasi, *Nuovo Cimento*, 3, 1956, p. 233.

(3) Bohm, Lochak et Vigier, article à paraître dans la *Phys. Rev.*

(4) Petiau, *J. Math. pures et appliq.*, 25, 1946, p. 335.

(5) Lamb, *Hydrodynamics*, Cambridge, 1932.

(6) Bohm, Tiomno et Schiller, *Nuovo Cimento*, 10e série, sup. 1, 1955, p. 48.

(7) Bohm, Lochak et Vigier, *loc. cit.* et *Séminaire Darmois*, 1955; Bohm, Tiomno et Schiller, *loc. cit.*

(8) Φ est bien un spineur, car l'expression de k_μ montre que φ est nécessairement un invariant relativiste.

(9) L. de Broglie, *La théorie des particules de spin* 1/2, Paris, 1952.

(10) Vigier, *Structure des Microobjets dans l'Interprétation Causale de la Théorie des Quanta*, Paris, 1956.

(11) L. de Broglie, *La Théorie Générale des Particules à spin* (*Méthode de Fusion*), Paris, 1943.

(12) G. Jakobi et G. Lochak, *loc. cit.*

THERMODYNAMIQUE. — *Chaleurs de fusion des fluorures alcalins et alcalino-terreux.* Note de (*) M. **Georges Petit** et Mlle **Annette Crémieu**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les chaleurs de fusion des halogénures alcalins et alcalino-terreux ont déjà fait l'objet de nombreuses déterminations poursuivies à l'aide de techniques variées (1), (2), (3), (4). Cependant, la non-concordance des résultats considérés dans leur ensemble, en particulier calorimétriques, et l'intérêt théorique de leur détermination précise (5), nous a incité à les établir de nouveau à partir des diagrammes thermiques de Schröder-Le Chatelier traduits théoriquement par l'équation (utilisant les notations habituelles).

$$L_n N_X \gamma_X = \frac{L_f}{R}\left[\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T}\right]. \tag{1}$$

et graphiquement par la courbe

$$\log_{10} N_X = f\left(\frac{1000}{T}\right) \tag{2}$$

en suivant la technique de la cryométrie à haute température, qui nous paraît la méthode de choix (6), (7).

Fluorures alcalins. — Les fluorures à étudier possèdent les qualités d'un solvant cryométrique (7). Ils peuvent être utilisés comme tels, en prenant comme corps dissous, une substance de référence aux paramètres thermiques bien connus (FNa : T_f 1 268° abs. L_f 7 900 cal/mol).

a. Fluorure de potassium. — Le diagramme FK-FNa se révèle pratiquement idéal, non point seulement par la linéarité des courbes du diagramme, mais

aussi par l'obtention directe, sans correction d'activité de la chaleur de fusion de la substance de référence, donc de la substance dissoute. On admet que la chaleur de fusion est pratiquement indépendante de la température.

La relation cryométrique générale (1) où $\gamma_X = 1$ donne alors directement pour FK une chaleur de fusion de 6 700 cal/mol.

b. FLi. — Le fluorure de lithium, dissolvant du fluorure de sodium (corps très voisin), donne une courbe, qui révélant certes une non-idéalité, reste cependant pratiquement une droite dans une zone de molarité suffisante pour que l'on puisse tracer sans ambiguïté la droite théorique traduisant l'idéalité d'une solution dans ce solvant.

La relation (1) donne

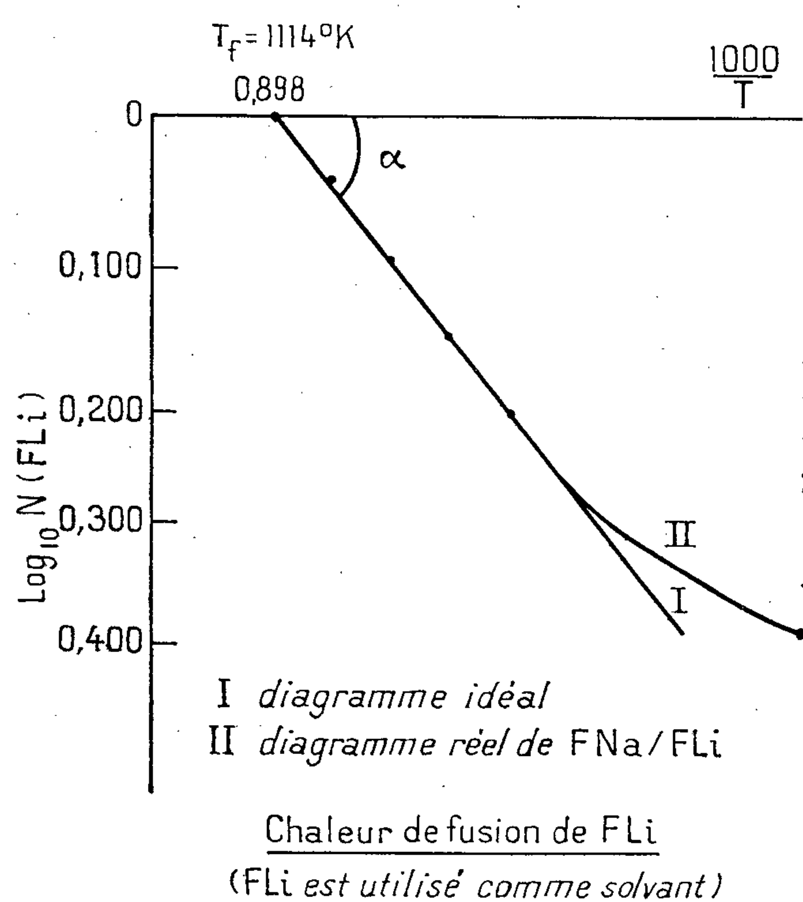
$$L_f = \text{const. tg}\,\alpha,$$

où α est l'angle que fait cette droite avec l'axe des abscisses, sur un diagramme de Schröder-Le Châtelier étalonné avec une substance de référence. On a ainsi obtenu

$$L_{FLi} = 6\,200 \text{ cal/mol.}$$

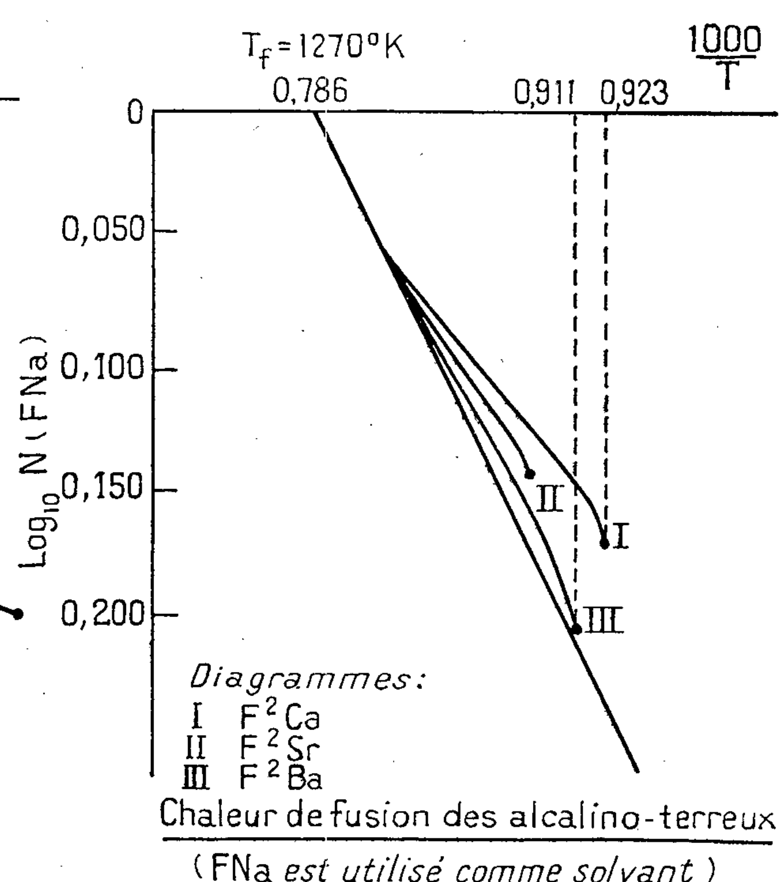
Fluorures alcalino-terreux. — Ces substances étaient infusibles avec le matériel que nous possédons.

Nous avons réalisé une technique utilisable dans le cas où les substances sont infusibles, volatiles ou donnent des verres (borates, silicates), dont le principe a déjà été avancé par J. Bousquet et M. Dodé [8] [*voir* aussi [10]].



Chaleur de fusion de FLi
(FLi *est utilisé comme solvant*)

Fig. 1.



Chaleur de fusion des alcalino-terreux
(FNa *est utilisé comme solvant*)

Fig. 2.

La substance X, dont la température de fusion est supposée connue, est alors utilisée comme *corps dissous* dans un solvant de référence A (ici FNa) qui ne doit pas donner de cristaux mixtes ni de composés définis avec elle.

On exploite le système des trois équations (écrites en utilisant les notations habituelles), dans le domaine de concentration et de température allant du point de fusion de la substance pure de référence au point de fusion de l'eutectique.

$$(3) \qquad L_n N_X \gamma_X = \frac{L_X}{R}\left[\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_E}\right],$$

$$(4) \qquad L_n N_A \gamma_A = \frac{L_A}{R}\left[\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_E}\right],$$

$$(5) \qquad \gamma_X = -\int_{N_A=1}^{N_A=N_E} \frac{N_A}{N_X}\, dL_n \gamma_A.$$

Le diagramme thermique réel pour le solvant A permet donc par comparaison avec sa droite idéale théorique de déterminer son coefficient d'activité γ_A, donc le coefficient d'activité γ_X par la relation (5), par intégration de la courbe

$$\frac{N_A}{N_X} = \frac{N_A}{1 - N_A} = f(\log \gamma_A).$$

On a trouvé les résultats condensés dans le tableau général (avec pour FNa : $L_f = 7\,900$, $\nu = 2$).

	T_f.	L_f (cal/mol).	$\nu = \frac{1}{3}\frac{L_f}{T_f}$ (*).
FK	1153	6 700	1,9
FLi	1115	6 200	1,9
F_2Ca	1633	5 500	1,1
F_2Sr	1463	11 800	2,7
F_2Ba	1560	6 800	1,5

(*) Nous rappelons que ν représente le nombre de particules données par une molécule théorique initiale lors de la fusion ([5]).

Les valeurs trouvées qui en général concordent avec celles des auteurs et qui pour le diagramme F_2Ca-FNa sont en accord parfait avec celles données par le diagramme thermique de P. Fedotieff et W. P. Iljinsky ([9]), permettent de penser que, aux erreurs d'expérience près, les fluorures alcalins sont complètement coupés lors de la fusion, la valeur expérimentale de ν concordant très bien avec le critère de Mme Darmois-Sutra, alors que les fluorures alcalino-terreux fondus sont formés surtout de molécules entières.

La valeur singulière du fluorure de strontium demande de nouvelles déterminations expérimentales.

L'ensemble des résultats semble montrer un rapport entre le caractère covalent des liaisons inter-atomiques du corps dissous [c'est-à-dire la positivité du métal et sa valence, *voir* ([11])] et d'une part l'écart entre le diagramme réel de Schröder-Le Chatelier et la droite idéale (*fig.* 2), d'autre part, la coupure de la molécule fondue, c'est-à-dire de ν.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) Kelley : *a. Entropy of inorganic substances* (*Bureau of Mines Bull.*, 1950, p. 477. *b. Heat of fusion of inorganic substances* (*Bureau of Mines*, *Bull.*, 1936, p. 393).

(2) H. Flood, O. Fykse et S. Urnes, *Z. Electrochem.*, 59, 1955.

(3) G. Petit, *Congrès pour l'avancement des Sciences*, Dijon, 1956 (à paraître).

(4) *Handbook of physical constants* (Goranson), p. 237.

(5) Mme Darmois-Sutra, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1027; *J. chim. phys.*, **49C**, 38, 1952, *Colloque d'électrolyse du C. N. R. S.*, 1952.

(6) Mlle A. Crémieu, *Diplôme d'Études Supérieures*, *Paris*, 1956.

(7) G. Petit, *Bull. Soc. chim.*, n° 1, 1956, p. 230 ; *Mise au point sur la cryométrie à haute température.*

(8) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 890; J. Bousquet, *Bull. Soc. chim.*, 1954, p. 553.

(9) *Z. anorg. und allgemein. Chemie*, **129**, 1923, p. 101.

(10) Emschwiller, *Traité de chimie physique* (*Presses Universitaires de France*, Paris).

(11) H. Cole, *J. Soc. Glass Technologie*, n° **142**, juin-août 1947, p. 114.

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *Un nouvel effet de l'oxygène sur la résonance paramagnétique des charbons.* Note (*) de MM. **Jean Uebersfeld** et **Edmond Erb**, présentée par M. Jean Cabannes.

La résonance paramagnétique a déjà permis à l'un de nous de mettre en évidence des centres paramagnétiques dans la plupart des produits de carbonisation des matières organiques (1), (2). Nous avons montré également que l'absorption par résonance paramagnétique de charbons carbonisés à des températures supérieures ou égales à 600°C (que nous appellerons charbons HT) était une fonction décroissante de la pression d'oxygène qui règne au-dessus du charbon, au moins pour des pressions supérieures à 0,5 mm de mercure (2).

En étudiant l'action de l'oxygène sur des charbons de sucre carbonisés à une température inférieure à 600° C (que nous appellerons charbons BT) nous avons pu mettre en évidence une action plus complexe.

Lorsqu'on fait croître la pression d'oxygène p à partir d'une faible pression, on voit d'abord *croître* l'absorption par résonance paramagnétique puis on passe par un maximum pour une certaine pression p_M. Au-delà de p_M la résonance décroît et tout se passe comme pour les charbons HT.

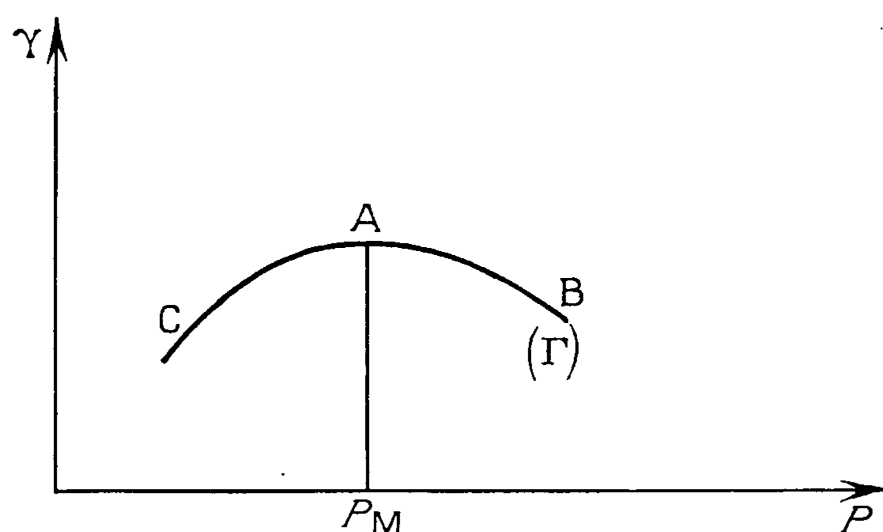
La concentration γ en centres paramagnétiques en fonction de la pression d'oxygène p suit une loi analogue représentée sur la figure par courbe la (Γ).

Le phénomène est entièrement réversible; la courbe (Γ) peut être décrite aussi bien dans le sens CB que dans le sens BC. La portion CA de la courbe (Γ) correspond à une *augmentation* de la concentration quand la pression croît.

La pression p_M est une fonction très rapidement décroissante de la température de carbonisation T_c : pour un charbon de sucre carbonisé à 500°C,

p_M est voisine de 150 mm de mercure; pour un charbon carbonisé à 600°C, l'ordre de grandeur de p_M n'est plus que de 0,1 mm de mercure.

Ce fait explique qu'on ne puisse observer que la branche AB de la courbe (Γ) pour les charbons HT, et pour les charbons BT que la branche AC, si l'on reste dans le domaine 0,1 — 760 mm de mercure.



En ce qui concerne l'interprétation chimique, nous avions déjà avancé l'hypothèse selon laquelle les centres paramagnétiques seraient des radicaux libres (biradicaux) sur lesquels l'oxygène se fixerait réversiblement en formant un pont ([2]). L'équilibre pourrait s'écrire :



(A) $$.R. + O_2 = RO_2.$$

En fait, pour expliquer l'allure de la branche CA de (Γ) l'hypothèse précédente ne suffit pas; il faut admettre en plus que .R. est produit par oxydation réversible d'un corps X suivant le schéma



(B) $$X + O_2 = .R.$$

Si C_0 est la concentration initiale de X, K_A et K_B les constantes des équilibres (A) et (B) respectivement, γ la concentration en radicaux libres et p la pression d'oxygène au-dessus du charbon, on a

$$\gamma = \frac{C_0}{1 + \frac{1}{K_B p} + K_A p}.$$

La courbe théorique précédente $\gamma = f(p)$ a l'allure de la courbe expérimentale et prévoit en particulier l'existence d'une pression $P_M = 1/\sqrt{K_A K_B}$ pour laquelle la concentration en radicaux libres est maxima.

Au point de vue chimique le corps X pourrait être un ensemble d'hydrocarbures polycondensés; on sait en effet que la présence de tels corps est probable dans les charbons, que ces corps sont facilement oxydables et qu'on a proposé pour certains photoxydes des formules biradicaliques.

L'influence de la température sur la destruction de la résonance par l'oxygène a déjà été étudiée par nous ([3]).

Cette étude conduit à des énergies d'activation molaires très faibles, de l'ordre de 1000 cal. D'autres études sont en cours pour préciser l'influence de la température sur le nouveau phénomène mis en évidence.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) J. UEBERSFELD, A. ETIENNE et J. COMBRISSON, *Nature*, **174**, 1954, p. 614.

(2) J. UEBERSFELD, *Thèse*, Paris, 1955; *Ann. Phys.*, **13**, (1), 1956, p. 391.

(3) J. UEBERSFELD et E. ERB, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 3050.

OPTIQUE. — *Variation, avec la longueur d'onde, du changement de phase d'une onde lumineuse, lors de la réflexion dans l'air, sur une lame mince d'argent préparée par évaporation thermique.* Note (*) de M. **ROGER PHILIP**, présentée par M. Jean Cabannes.

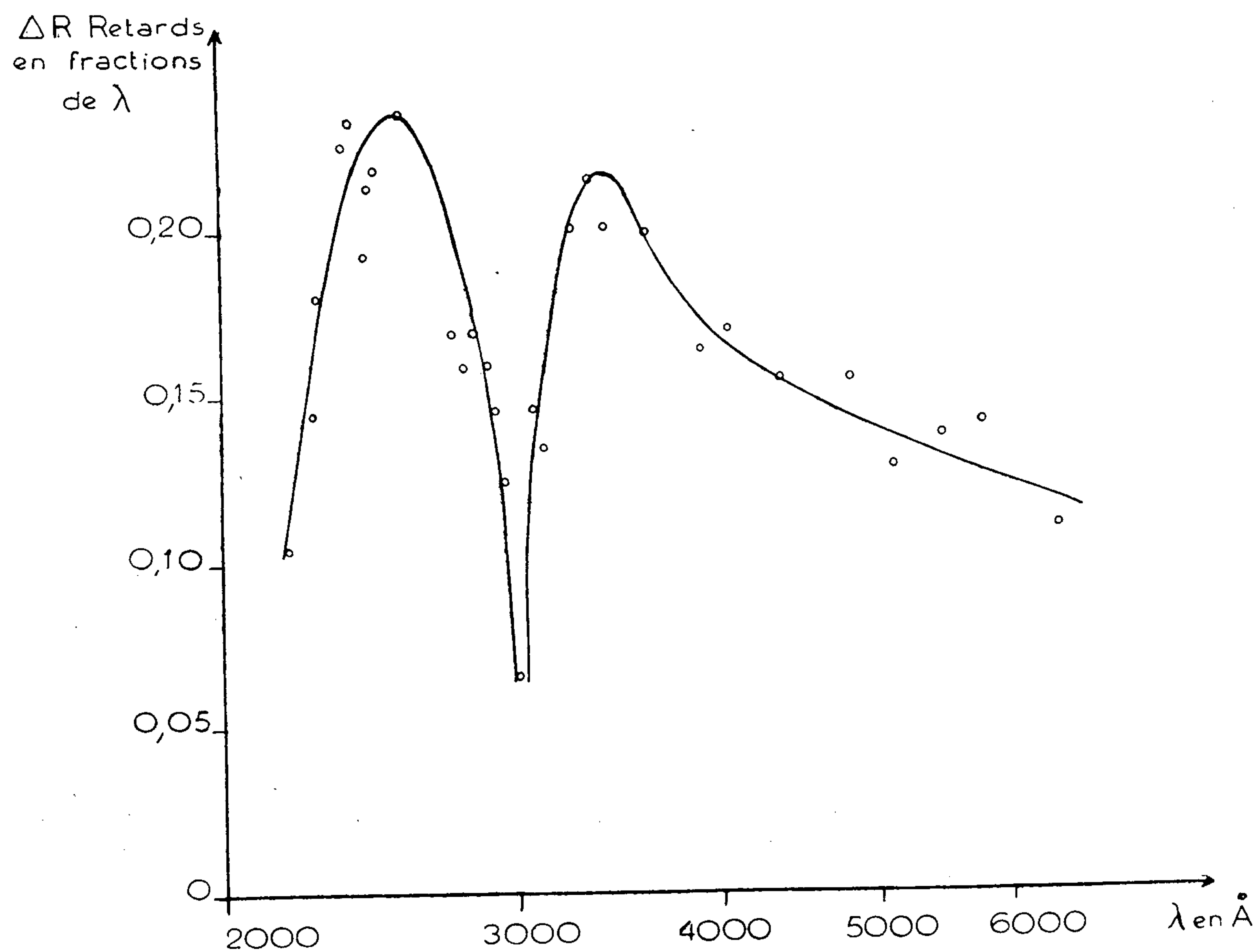
Nous nous sommes proposé de tracer pour une lame mince d'argent la courbe donnant, en fonction de la longueur d'onde, la variation de phase que subit une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans l'air sur le métal.

Dans un travail précédent (1) nous avons donné les courbes obtenues avec des lames d'argent, dont les épaisseurs (obtenues par pesées) allaient de 1,3 à 21,6 mμ, pour des longueurs d'onde comprises entre 2 800 et 5 780 Å. Cela nous a permis d'observer une certaine évolution de ces courbes à mesure que croît l'épaisseur de la couche mince.

Dans le présent travail nous avons cherché à étendre nos mesures vers l'ultraviolet. Nous avons utilisé une lame mince d'argent dont l'épaisseur massique était de 20,2 mμ. Cette lame mince avait été préparée par évaporation thermique, sous un vide de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure. L'argent était vaporisé à partir d'un creuset métallique sur une lame d'étalon de Perot-Fabry. La distance lame-creuset était de 20 cm environ.

Les variations de phase se déduisent, par un calcul classique, de la mesure des diamètres des anneaux à l'infini donnés par un étalon de Perot-Fabry dont l'une des lames sert de support à la lame mince d'argent à étudier. Ces mesures ont été effectuées pour une trentaine de longueurs d'onde comprises entre 2 200 et 6 438 Å. La courbe donnant la variation de phase, exprimée en fractions de λ, a été tracée en fonction de $\log\lambda$. On constate qu'entre 2 800 et 6 438 Å elle a la même allure que les courbes déjà obtenues et présente, en particulier, un minimum très aigu pour les longueurs d'onde voisines de 3 020 Å. La valeur de ce minimum reste assez imprécise, mais on peut dire qu'elle est probablement inférieure à 0,065 λ, plus faible valeur expérimentale obtenue. Dans cette région à une très faible variation de la longueur d'onde

correspond une grande variation du changement de phase. La courbe semble aussi présenter un deuxième minimum vers 2 200 Å, limite de nos mesures du côté des faibles longueurs d'onde.



Variation de phase que subit une onde lumineuse lors de la réflexion dans l'air sur l'argent, en fonction du logarithme de la longueur d'onde.

On peut noter que la précision des mesures entre 2 800 et 6 438 Å est généralement de l'ordre de 1 %. Par contre, pour les longueurs d'onde inférieures à 2 800 Å, la précision n'est plus généralement que de 2 ou 3 %.

Dans un travail en cours nous mesurons la variation de phase d'une onde lumineuse lorsqu'elle se réfléchit dans le quartz sur la même lame d'argent. L'ensemble de ces deux séries de mesures, jointes à des mesures de facteurs de réflexion et de transmission, effectuées sur cette même lame, nous permettra de déterminer les constantes optiques par la méthode de Malé. On aura ainsi une étude complète de la lame, en particulier au voisinage de la bande de transparence de l'argent.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) *J. Phys. Rad.* (sous presse).

OPTIQUE. — *Sur l'amplitude complexe de la lumière réfléchie par une lame mince.* Note (*) de MM. **Marcel Perrot, Jean-Pierre David, Georges Peri, Jean Robert** et **Jean Tortasa**, transmise par M. Louis Royer.

Considérons une lame métallique mince homogène ayant la densité d_M du métal massif et déposée sur un support transparent (lame « compacte »). Les collisions des électrons sur les parois entraînent une diminution du libre parcours moyen, d'autant plus marquée que l'épaisseur e est faible. Si une telle couche pouvait exister physiquement, jusqu'aux plus faibles épaisseurs, ses constantes optiques ν et $\varkappa$ varieraient avec e en tendant à se rapprocher de celles du métal massif lorsque e croît. L'expérience montre que cette variation existe et qu'elle est très importante aux faibles épaisseurs (quelques millimicrons). On sait aussi que les couches obtenues sont loin d'être homogènes. Lorsque la masse m de métal déposé par unité de surface diminue on a d'abord les lames dites « continues », c'est-à-dire ne comportant pas de trous découvrant le support. Ces lames seraient formées de microcristaux (densité d_M), d'autant plus rapprochés que m est plus grand. Les lames deviennent ensuite lacunaires. On a d'abord des lames « poreuses », où le métal continue à être d'un seul tenant, puis des lames divisées, ou « granulaires ». Dans ce dernier cas, les électrons sont encagés dans des îlots, et possèdent un libre parcours moyen encore plus réduit. Il y a là une cause supplémentaire de variation des propriétés optiques du métal.

Mais ce que l'on mesure expérimentalement, ce sont les propriétés optiques globales des îlots et du support sur lequel le métal est déposé. Si la lame métallique mince reçoit sous l'incidence normale un faisceau de rayons parallèles monochromatiques, d'amplitude unité, l'amplitude complexe réfléchie par la lame côté support, est de forme $\mathcal{A}'=\sqrt{\mathcal{R}'}\,e^{i\varphi'}$ ($\mathcal{R}'$, facteur de réflexion de la lame côté support; φ', variation de phase quand on passe de la réflexion vitreuse à la réflexion métallique). Les facteurs $\mathcal{R}'$, φ' et m, expérimentaux, permettent, en assimilant la lame lacunaire à une lame compacte d'épaisseur « équivalente » : $e'=m/d_M$, de calculer des constantes optiques globales (ou apparentes). On obtient des nombres dont la valeur varie avec l'épaisseur de la lame et avec ses conditions de préparation.

On peut dans ce cas écrire en première approximation (¹) :

$$\mathcal{A}'=\sqrt{\mathcal{R}'}\,e^{i\varphi'}=\tau(\mathrm{A}\,e^{i\Phi}-\mathrm{A}_0)+\mathrm{A}_0 \qquad (1)$$

($\mathrm{A}\,e^{i\Phi}$, amplitude de l'onde réfléchie (côté support) par une lame « compacte » d'épaisseur égale à l'épaisseur moyenne des îlots; $\mathrm{A}_0=\sqrt{\mathcal{R}_0}$ et $\mathcal{R}_0$, facteur de réflexion du support; τ, surface de métal par centimètre carré de support). A chacun des points N de la courbe Γ (figure de principe 1) représentant

l'amplitude $A e^{i\Phi}$ tracée dans le plan complexe Ox, Ojy, correspond une épaisseur e et un couple ν et $\varkappa$ de constantes optiques. Dans le domaine de validité de la relation (1), la courbe expérimentale Γ' représentant l'amplitude $\mathcal{A}' = \sqrt{\mathcal{R}'}\, e^{i\varphi'}$ pour une lame lacunaire, se déduit de la courbe Γ par une homothétie de rapport τ et de centre M tel que $OM = A_0$. Au point courant N de Γ (épaisseur e) correspond le point homologue N' de Γ' (épaisseur e') et l'on a $MN'/MN = \tau = e'/e$.

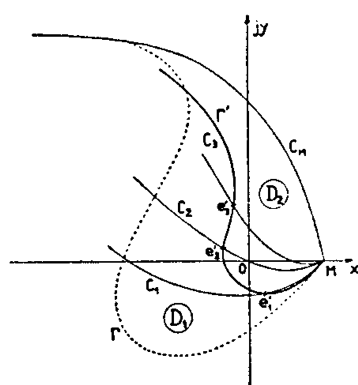


Fig. 1.

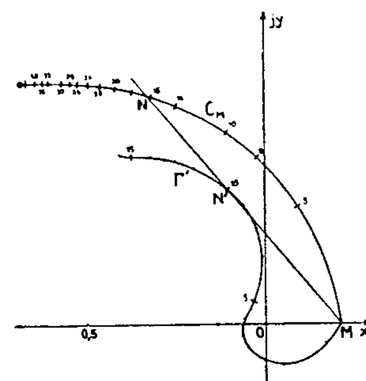


Fig. 2.

De la confrontation des deux courbes Γ et Γ', on peut espérer déduire τ et par cela même avoir une première information sur la structure de la lame. Malheureusement, pour un métal donné, la courbe théorique Γ n'est pas connue. Tout ce que l'on peut faire, c'est d'essayer de comparer la courbe Γ' à la courbe $\mathcal{A}' = f(e)$ tracée à partir des constantes du métal massif (courbe C_M) vers laquelle convergent les deux courbes Γ et Γ'. C'est ce que nous avons fait dans le cas de l'argent « cathodique » déposé sur verre pour $\lambda = 5\,780$ Å (*fig.* 2). La méthode semble assez bien s'appliquer entre 9 et 14 mμ. Pour une épaisseur équivalente de 10 mμ, on obtient ainsi $MN'/MN = \tau = 0{,}59$. Le point N de C_M correspond à une épaisseur de 16,4 mμ et l'on trouve $e'/e = 10/16{,}4 = 0{,}61$. En dessous de 9 m$\mu$, la courbe Γ doit s'écarter fortement de C_M; au-delà de 14 mμ, il est possible que la relation (1) cesse de s'appliquer correctement.

A chaque point de la courbe expérimentale Γ' correspond une épaisseur équivalente e' et un couple de constantes optiques « apparentes » ν' et $\varkappa'$. Traçons $\mathcal{A}' = f(e)$ pour chacune de ces constantes optiques. On obtient les courbes théoriques C_1, C_2, ..., C_M (*fig.* 1). Pour la courbe C_0 qui passe par l'origine, il apparaît un saut de phase de π qui fait passer la variation de phase théorique des retards aux avances, lorsque l'épaisseur croît. C_0 délimite avec Ox dans le plan complexe, deux domaines D_1, D_2 pour les courbes C (D_1, retards, D_2, avances).

La courbe Γ' traverse le réseau des courbes C en des points de D_1 aux faibles épaisseurs et de D_2 aux fortes épaisseurs; elle se raccorde, à la limite, avec la courbe C_M du métal massif, qui est dans D_2 quelle que soit l'épaisseur (cas de

l'argent). Si Γ' traverse Ox entre O et M, la variation de phase expérimentale φ' varie graduellement des retards aux avances en passant par zéro. Si Γ' traverse Ox dans sa partie négative, φ' débute par des retards, et bien que rien ne permette géométriquement de le voir, on peut cependant admettre que φ' passe brusquement du retard à l'avance lorsque Γ' traverse la courbe C_0 (saut de phase de 2π).

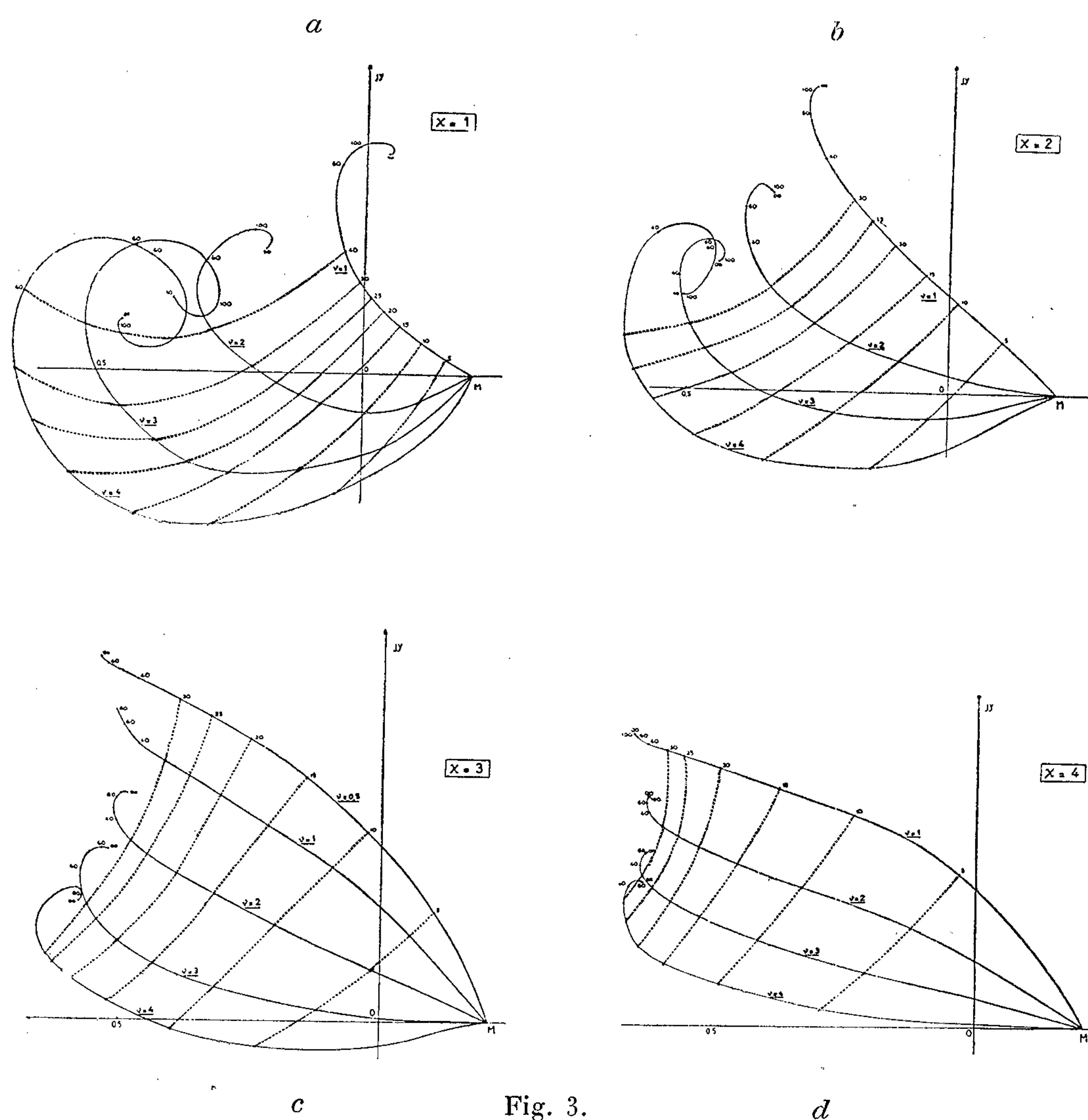


Fig. 3.

Une construction graphique simple de $\mathcal{R}'$ et φ' en fonction de l'épaisseur pour des valeurs déterminées des constantes optiques a été exposée par l'un de nous, puis par d'autres auteurs ([2]), ([3]), ([4]). Nous avons tracé à partir de ces déterminations graphiques un réseau de courbes théoriques donnant $\mathcal{A}'=f(e)$ dans le plan complexe, pour des couples de valeurs entières de ν et $\varkappa$, et pour des épaisseurs variant de zéro à l'infini. Nous avons repéré sur chaque courbe les valeurs entières de l'épaisseur, et amorcé le tracé des courbes d'égale épaisseur (*fig.* 3 *a*, *b*, *c*, *d*).

Cet atlas peut faciliter le tracé des courbes C_1, C_2, ..., C_M et permettre de se faire une idée sur les variations des paramètres optiques apparents ou réels d'une lame lacunaire.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) M. PERROT et J. P. DAVID, 61e *Colloque International du C. N. R. S.*, Alger, 1955; *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, n° 3.

(2) M. PERROT, *Ann. Phys.*, 19, 1944, p. 150.

(3) M. PERROT et P. COTTON, *Ann. Phys.*, 20, 1945, p. 585.

(4) D. MALE, *Ann. Phys.*, 9, 1954, p. 10-51.

STRUCTURE CRISTALLINE. — *Localisation des groupes hydroxyles de l'acide tartrique droit cristallisé, par absorption infrarouge.* Note (*) de Mlle **ÉLISABETH DROUARD**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'étude infrarouge de l'acide tartrique permet de calculer des positions vraisemblables pour les hydrogènes des liaisons OH alcooliques. Les résultats sont en assez bon accord avec ceux de l'étude en Raman du même cristal.

L'acide tartrique droit cristallise dans le système monoclinique et contient 2 mol par maille, se déduisant l'une de l'autre par symétrie autour d'un axe binaire hélicoïdal. Perpendiculairement à cet axe, les directions des maxima d'absorption correspondent aux projections des moments électriques.

On a taillé trois lames minces parallèles à l'axe binaire et à 60° les unes des autres et l'on a tracé les courbes d'absorption infrarouge en lumière polarisée, pour des orientations des lames variant de 8 en 8° autour de la direction de l'axe binaire.

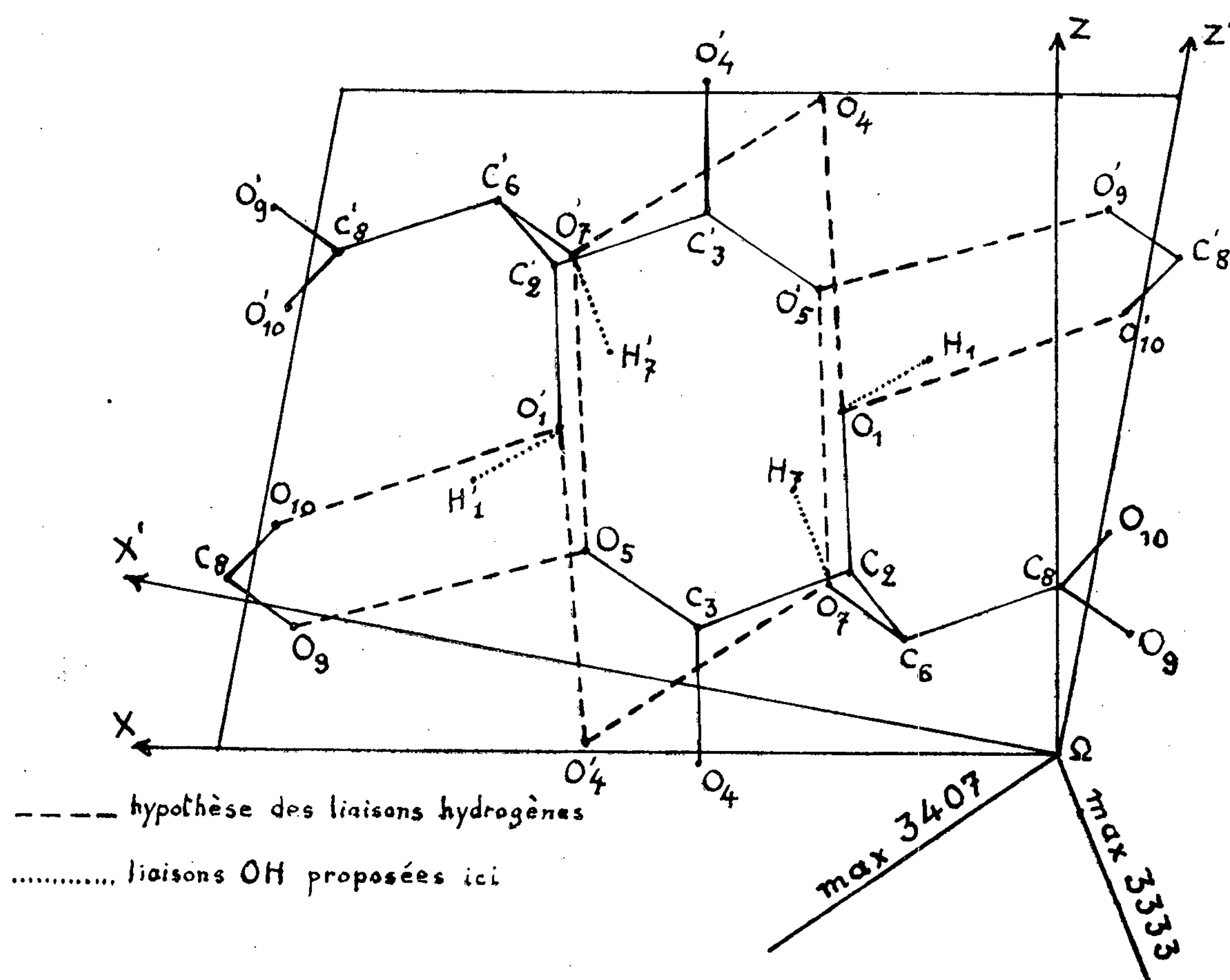
On observe deux raies très nettes, bien polarisées, de nombres d'onde variant suivant les courbes de 3 326 à 3 341 cm^{-1} et de 3 400 à 3 411 cm^{-1}. On observe aussi une région de forte absorption, dans laquelle la courbe tracée parallèlement à l'axe binaire permet de distinguer trois raies de nombres d'onde voisins de 3 020, 3 110 et 3 200 cm^{-1}. Dans tous les cas, l'absorption parallèlement à l'axe binaire est beaucoup plus faible que dans le plan perpendiculaire.

Mlle Weil (1) avait trouvé, dans le spectre Raman, des raies de nombres d'onde 3 159, 3 333 et 3 407 cm^{-1} et concluait, après comparaison avec les tartrates, que les OH d'une fonction alcool ont des fréquences de vibration supérieures à celles des OH d'une fonction acide.

Les deux raies très nettes en absorption correspondent aux raies Raman 3 333 et 3 407, on les attribuera aux liaisons OH alcooliques. Les directions des maxima d'absorption infrarouge sont indiquées sur la figure (elles correspondent à l'hypothèse d'un indice voisin de 1,5 pour le cristal).

Par ailleurs, des auteurs (2), (3) ont fait l'hypothèse d'un système de liaisons hydrogènes à peu près perpendiculaires à l'axe binaire, qui sont indiquées sur la figure. On constate que la direction du maximum de 3 333 est voisine de $O_7 — O'_5$ et la direction du maximum de 3 407 voisine de $O_1 — O'_{10}$. On admettra donc que 3 333 est relative à $O_7 — H_7$ et 3 407 à $O_1 — H_1$.

En supposant un angle $\widehat{COH}$ égal à 109°, on peut alors calculer les cosinus directeurs de OH dans le système d'axes ΩXYZ.



Pour $O_7 — H_7$, on trouve les deux séries de solutions :

$$\alpha = 0{,}37, \quad \alpha = -0{,}24;$$
$$\beta = -0{,}19, \quad \beta = 0{,}78;$$
$$\gamma = 0{,}91, \quad \gamma = -0{,}58,$$

La première seule convient, à cause du sens de la projection et de l'ordre de grandeur de β,

Pour $O_1 — H_1$, on trouve les deux séries de solutions :

$$\alpha = -0{,}47, \quad \alpha = -0{,}57;$$
$$\beta = 0{,}83, \quad \beta = -0{,}73;$$
$$\gamma = 0{,}31, \quad \gamma = 0{,}38;$$

β est trop grand. Mais on peut remarquer que, dans ce cas, de grandes variations de β font assez peu varier l'angle $\widehat{COH}$. Les intensités des deux raies 3 333 et 3 407 étant comparables parallèlement et perpendiculairement à l'axe binaire, les β doivent être du même ordre de grandeur.

Si donc on prend $\beta = \pm 0{,}2$ pour $O_1 — H_1$ on trouve les solutions :

$$\alpha = -0{,}82,$$
$$\beta = \pm 0{,}2,$$
$$\gamma = 0{,}54,$$

les angles $\widehat{COH}$ correspondants sont d'environ 121 et 120° suivant le signe de β.

On peut alors comparer les coefficients des tenseurs de polarisabilité dérivés calculés d'après les cosinus directeurs ci-dessus aux intensités Raman trouvées par Mlle Weil.

Suivant la direction des liaisons, on prend $\varepsilon_{WW} = 0{,}43$ et suivant les directions perpendiculaires $\varepsilon_{UU} = \varepsilon_{VV} = 0{,}095$, et l'on fait le calcul dans les axes $\Omega X'YZ'$ utilisés par Mlle Weil, après transformation convenable des cosinus directeurs.

Pour la raie 3333 cm^{-1} on trouve

$$\varepsilon_{X'X'} = 0{,}19, \quad \varepsilon_{YY} = 0{,}11, \quad \varepsilon_{Z'Z'} = 0{,}33,$$
$$\varepsilon_{YZ'} = -0{,}05, \quad \varepsilon_{Z'X'} = 0{,}15, \quad \varepsilon_{X'Y} = -0{,}03;$$

Mlle Weil trouvait :

$$|\varepsilon_{YY}| > |\varepsilon_{Z'X'}| \quad \text{et} \quad |\varepsilon_{Z'Z'}| > |\varepsilon_{X'X'}| > |\varepsilon_{Z'X'}|$$
$$\text{ici :} \quad \underbrace{0{,}11 \quad 0{,}15}_{\text{inexact}} \qquad \underbrace{0{,}33 \quad 0{,}19 \quad 0{,}15}_{\text{exact}}$$

Pour la raie 3407 cm^{-1}, avec $\beta = \pm 0{,}2$, on trouve :

$$\varepsilon_{X'X'} = 0{,}26, \quad \varepsilon_{YY} = 0{,}11, \quad \varepsilon_{Z'Z'} = 0{,}25,$$
$$\varepsilon_{YZ'} = \pm 0{,}05, \quad \varepsilon_{Z'X'} = -0{,}16, \quad \varepsilon_{X'Y} = \mp 0{,}05;$$

Mlle Weil trouvait :

$$|\varepsilon_{X'X'}| > |\varepsilon_{Z'Z'}| > |\varepsilon_{Z'X'}|, \quad |\varepsilon_{Z'X'}| \neq 0, \quad \varepsilon_{YY} \simeq 0$$
$$\text{ici :} \quad \underbrace{0{,}26 \quad 0{,}25 \quad 0{,}16,}_{\text{exact}} \qquad \underset{\text{exact}}{0{,}16} \qquad \underset{\text{approximatif}}{0{,}11}$$

l'accord n'est pas parfait, mais cependant assez satisfaisant.

Les résultats du spectre Raman ne permettent pas de choisir entre les deux signes pour $\beta = \pm 0{,}2$. Il semble préférable de choisir le signe moins : 1° parce que l'oxygène O'_{10} qui est proche et doit exercer une attraction prépondérante a une ordonnée plus faible que O_1; 2° parce que la répulsion de l'hydrogène lié à C_2 semblerait expliquer l'augmentation de l'angle $\widehat{COH}$.

Pour les hydrogènes acides, on peut remarquer que les raies les plus marquées 3110 et 3200 cm^{-1} encadrent la raie Raman 3159 cm^{-1}. La largeur des bandes donne à penser qu'il s'agirait de liaisons hydrogènes longues. Mais les résultats peu précis ne permettent pas jusqu'ici de tirer des conclusions nettes. Des lames plus minces le permettraient sans doute, s'il est possible de les obtenir.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) Mlle A. Weil et J. P. Mathieu, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1868.

(2) F. Stern et C. A. Beevers, *Acta crystallogr.*, **3**, 1950, p. 341-346.

(3) W. A. Wooster, *J. Chimie Phys.*, **50**, n°, 7-8, 1953, p. C 19.

CHIMIE PHYSIQUE. — *A propos d'une récente Communication de Selwood, Adler et Phillips sur l'analyse thermomagnétique de catalyseurs au nickel sur support.* Note (*) de M. **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons établi [1] que l'allure de la courbe thermomagnétique d'un ferromagnétique permettait de se faire une idée de la répartition des grains en fonction de leur grosseur.

Dans une récente Communication, Selwood, Adler et Phillips [2] ont appliqué ces idées à des catalyseurs au nickel dispersé et se sont proposés d'obtenir des données quantitatives grâce à une technique de calcul du diamètre moyen des particules. Nous pensons comme ces auteurs qu'on peut admettre que l'intensité d'aimantation d'un ferromagnétique est, à une température donnée, fonction du nombre Z de voisins qui entourent un atome magnétogène, dans le cas présent, du nombre d'atomes de nickel. Ce n'est là d'ailleurs qu'une approximation, mais on peut négliger, comme le fait Selwood, l'influence de la variation des distances qui séparent les différents atomes, quoique, lorsqu'il s'agit d'un réseau cristallin irrégulier comme celui que présentent des particules microcristallines, cette influence puisse être notable.

Selwood a traduit cette relation par la proportion $T/T_c = Z'/Z$ où T_c est le point de Curie (en degrés Kelvin), Z le nombre de voisins des macrocristaux ($T_c = 632^\circ$ K, $Z = 12$ pour le nickel), T le point de Curie et Z' le nombre de voisins réels qui caractérisent une particule microcristalline. Nous avions pensé à une expression du même genre mais où intervenaient les racines carrées de Z et Z', soit $T/T_c = \sqrt{Z'/Z}$, ceci en accord avec certaines constatations sur la répartition des points de transformation des solides dans l'échelle des températures.

Dans cette même Communication, Selwood a mis en évidence des variations importantes de l'intensité d'aimantation d'échantillons de nickel dispersés, lorsque ceux-ci étaient mis, à différentes températures, au contact de différents gaz : H_2, N_2, CO. Ces résultats confirment ceux que nous avions nous-mêmes obtenus [3] sur des échantillons de nickel réduit dispersé sur un support de kielselguhr, à savoir que l'aimantation diminue fortement et s'annule presque lorsque le nickel est mis au contact d'azote ou d'oxyde de carbone. Nous avons proposé de ces faits une interprétation peu différente de celle qu'adopte Selwood : dans nos essais, l'action des gaz se faisait sentir non pas seulement en surface, mais profondément avec apparition d'une solution solide d'insertion de carbone ou d'azote. Cette insertion modifie la position relative des atomes de nickel et provoque, pour une teneur suffisante en atomes insérés, un changement dans l'orga-

nisation des atomes de nickel qui adoptent une répartition hexagonale compacte. Il faut remarquer que cette même structure hexagonale compacte apparaît aussi par insertion d'hydrogène comme divers auteurs (4) l'ont établi.

Par extraction sous vide, l'hydrogène ou l'azote insérés dans le nickel peuvent s'éliminer. Par action de l'hydrogène sur le nickel chargé d'azote ou de carbone, l'azote s'élimine à l'état d'ammoniac et le carbone à l'état de carbure d'hydrogène. Dans l'un et l'autre cas, l'aimantation subit un accroissement important dû à la disparition de la forme hexagonale. A notre avis, dans les expériences relatées par Selwood, l'hélium chasse l'hydrogène inséré dans le nickel et l'oxygène brûle l'hydrogène contenu en insertion.

Il paraît donc que les deux phénomènes adsorption puis insertion permettent d'interpréter complètement les particularités que présente le nickel réduit dispersé, au contact d'hydrogène, d'azote ou d'oxyde de carbone.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 2171; *Thèse*, Paris, 1937; *Ann. Chim.*, [II], **8**, 1937, p. 317

(2) *Journ. of Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1955, p. 1462.

(3) BERNIER et MICHEL, *Bull. Soc. Ch. Fr.*, [5], **16**, 1949, p. 199 et 365; BERNIER, *Thèse*, Lille, 1949; *Ann. Chim.*, [12], **6**, 1951, p. 104.

(4) INGERSOLL et de VINNEY, *Phys. Rev.*, **26**, 1925, p. 86; BREDIG et ALLOLIO, *Z. Phys. Chem.*, A **126**, 1927, p. 41; BREDIG et BERGKAMPFT, *Z. Phys. Chem. Jubile Bodenstein*, 1931, p. 172.

ÉLECTROCHIMIE. — *La linéarité des impédances électrolytiques.* Note (*) de MM. **Gregory Stewart Buchanan** et **Félix Gutmann**, présentée par M. Eugène Darmois.

D'après M. Bonnemay et J. Vergnolle (1) la conductibilité d'un électrolyte, mesurée à l'aide d'un champ électrique d'une certaine fréquence, est totalement indépendante de la présence ou de l'absence d'un champ de fréquence différente. Les auteurs n'arrivent pas à expliquer cette indépendance de la conductibilité à H. F. de la présence simultanée d'un champ à B. F., à la base de la théorie électrolytique de Debye et Falkenhagen. Ils comparent ce phénomène au phénomène de passage de la lumière au travers d'un bloc de verre qui permet la propagation d'une onde monochromatique avec une certaine vitesse indépendante de la présence d'une autre onde de fréquence différente.

Le système électrique se comporterait donc comme une impédance linéaire, sujet à la loi d'Ohm, ce qui, au moins à basses fréquences, ne peut être juste

qu'en partie seulement, les réactions ayant lieu à la cathode et à l'anode suivant chacune la loi de Nernst

$$E - E_0 = \frac{RT}{nF} \log \frac{i_d - i}{i} \tag{1}$$

pour des tensions E provoquant des courants i inférieurs au courant de diffusion i_d. Aussi, comme l'ont déjà remarqué Bonnemay et Vergnolle ([1]), la perturbation de l'atmosphère ionique due au champ B. F. devait-elle introduire une source de non-linéarité.

Ayant répété les expériences de Bonnemay et Vergnolle avec un dispositif modifié, nous ne pouvons que confirmer leurs résultats. Notre système électrochimique consistait en deux demi-cellules à calomel jointes dos à dos et fournissant ainsi un dispositif parfaitement symétrique réversible. Au lieu d'un champ B. F. nous employions un courant continu, cas limite de fréquence zéro. Notre source de champ alternatif était un générateur Hewlett-Packard. Le circuit de notre dispositif est représenté sur la figure 1.

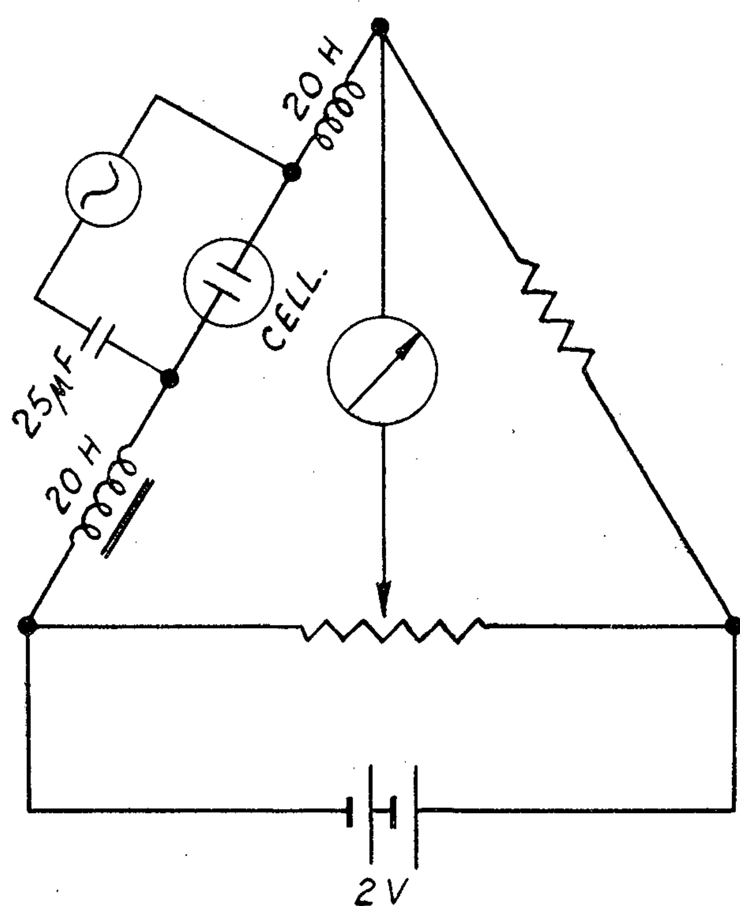


Fig. 1. — Circuit à B. F.

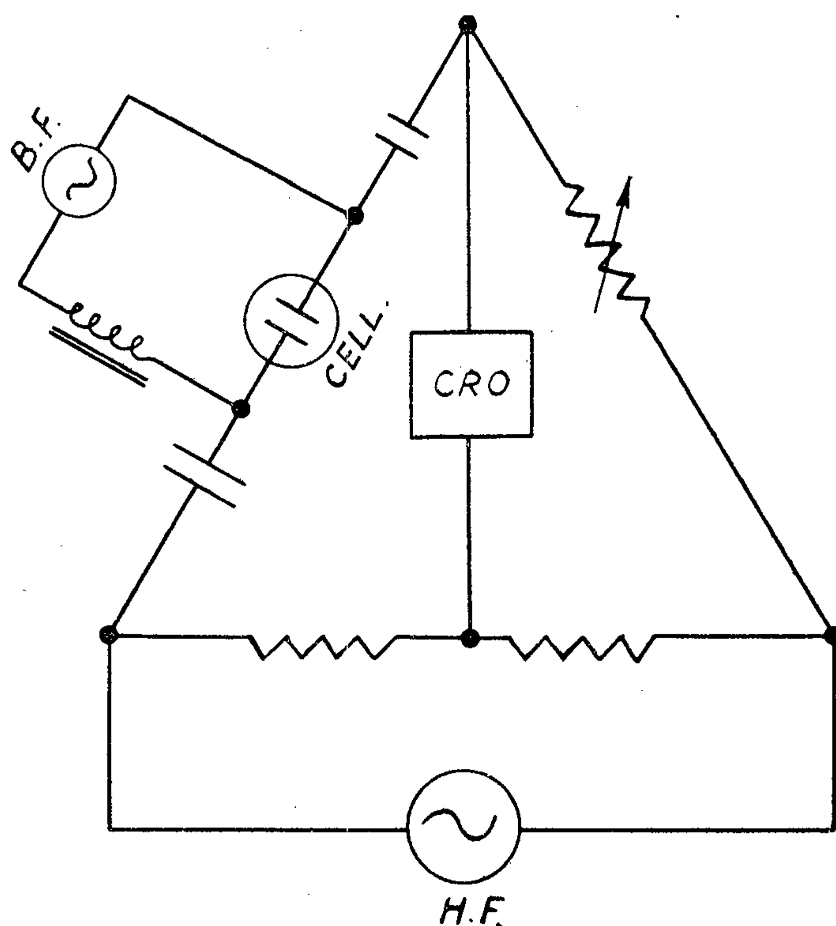


Fig. 2. — Circuit à H. F.

La compensation courant continu du pont n'était pas affectée par un champ alternatif appliqué de 11,2 V, à des fréquences variant de 0,1 à 1000 c/s.

Dans une seconde série de déterminations faites à l'aide du dispositif représenté sur la figure 2 nous n'avons non plus pu constater d'écart de la position d'équilibre du pont à des fréquences aussi hautes que 50 kc/s et aussi basses que 0,1 c/s.

F. Gutmann et L. M. Simmons ([2]) ont montré que des surtensions alternatives très élevées peuvent être observées dans les systèmes électrolytiques.

Nous sommes donc de l'avis que les résultats négatifs notés par Bonnemay et Vergnolle et confirmés par nous sont la conséquence de telles surtensions résultant d'une capacitance de la couche double si élevée que la réactance, même à très basses fréquences, reste négligeable auprès de la résistance en série de la solution. Ainsi la majeure partie de la chute de tension appliquée apparaît à travers la résistance en série et ce n'est qu'une partie négligeable de la chute de tension qui se présente à travers la couche double, insuffisante pour permettre à la réaction électrochimique d'avoir lieu. Il en découle que les électrodes restent complètement polarisées et que le régime du courant est déterminé presque entièrement par la résistance de la solution.

En conséquence, en équilibrant le pont à B. F. ou à courant continu, presque toute la tension H. F. appliquée apparaît à travers la résistance en série de la solution et l'équilibre ne subit pas de changement. Réciproquement, si le pont est équilibré à H. F., l'application d'un champ B. F. ne produit pas de changement car l'équilibre est déterminé encore une fois par la résistance en série purement ohmique de la solution.

B. Breyer et F. Gutmann ([3]) ont montré que la structure de la couche double électrique attenant à une électrode polarisée est largement indépendante de la tension appliquée. Il n'en résulte donc aucune déviation de la loi d'Ohm. Le même argument est aussi valable pour la structure de la couche double autour des ions ou des complexes ioniques aussitôt que le champ au travers de la couche reste inférieur à une valeur d'ordre de grandeur de 1 V. Cette condition existe toujours à l'intérieur de la solution.

Bonnemay et Vergnolle ne révèlent pas les valeurs des fréquences qu'ils ont appliquées mais de ce qui suit de leur circuit, ces fréquences devaient être de l'ordre de peu de mégacycles.

Gutmann et Simmons ([2]) ont montré que le temps nécessaire pour l'établissement de la couche double est certainement moins de 10^{-5} s. H. Fischer, M. Seipt et G. Morlock ([4]) ont trouvé des valeurs de 5.10^{-5} à 10^{-7} s. Ross MacDonald ([5]) a observé que : « le chargement et le déchargement sont essentiellement $1/\gamma$-fois plus rapides », γ étant la fraction de la tension totale appliquée apparaissant à travers la couche double. Comme γ est nécessairement très petit, et l'est d'ailleurs sans doute dans notre cas, le temps de relaxation effectif de la couche double est donc considérablement réduit. En conséquence, même aux plus hautes fréquences appliquées par Bonnemay et Vergnolle, ce temps était encore bien inférieur à la période du champ appliqué.

Il paraît donc qu'on a ici affaire à un cas de surtension de résistance ou de polarisation de résistance. Ce phénomène vient d'être étudié récemment par Fischer, Seipt et Morlok ([4]) qui trouvent que le temps de relaxation est de l'ordre de 10^{-8} s et que la résistance est parfaitement ohmique.

Ayant pour but de confirmer notre explication du phénomène comme dû à la surtension, nous avons mesuré l'impédance de notre système électrochi-

mique à l'aide d'un pont Marconi à 1000 c/s et avons déterminé sa valeur comme étant de 2030 Ω. Avec un pont Schering, mesurant ainsi le système dans un dispositif ayant une résistance et une capacitance en parallèle, nous avons trouvé que la résistance en parallèle variait de 1980 Ω à 50 kc/s à 2070 Ω à 10 c/s. Nous avons également constaté la variation de la capacitance en parallèle de 625 pF à 50 kc/s à 7000 pF à 50 c/s. La valeur équivalente de la capacitance en série serait donc 6,5 μF à 1000 c/s. Pour confirmer, nous mesurions le système directement en valeur de résistance et de capacitance dans un pont de substitution. L'équilibre était difficile à atteindre à cause des champs de dispersion et à cause d'une prise de terre imparfaite, mais nous avons noté une résistance en série constante entre 100 et 1000 c/s à 2050 Ω, et une capacitance en série d'une valeur approximative de 20 μF.

Il faut remarquer ici qu'après D. C. Grahame (6) il n'est pas possible de représenter un système électrochimique par une combinaison de nombre fini d'éléments de circuit massés. En transformant un circuit en parallèle dans un circuit en série « équivalent » on ne peut s'attendre qu'à un accord approximatif avec des valeurs déterminées directement.

Nos résultats confirment donc notre opinion que l'admittance totale de la cellule est virtuellement indépendante d'une fréquence de plus d'environ 500 c/s, ce qui veut dire que le système se comportera alors comme une résistance purement ohmique.

H. C. Chang et G. Jaffe (7) ont trouvé que la résistance et la capacitance de polarisation doivent toutes les deux diminuer approximativement avec $1/\sqrt{\omega}$, ce qui est bien en accord avec les déterminations de G. Jaffe et J. A. Rider (8). En dessous de 10 c/s la capacitance de polarisation s'accroissant plus rapidement (8), l'accroissement de la réactance de la capacitance de polarisation avec $1/\omega$ est compensé au moins partiellement, et aux fréquences très basses même complètement, par l'accroissement de la capacitance elle-même, produisant ainsi une impédance du système essentiellement résistive et constante à travers une bande de fréquences très large.

Dans leurs études de surtensions de courant alternatif Gutmann et Simmons (2) ont montré que l'admittance Y du système suit la relation

$$\text{(2)} \qquad Y = a - \frac{b}{\sqrt{\omega}},$$

où a et b sont des constantes positives d'une grandeur telle que Y ne subit pas de variation plus grande que 5 % entre 400 et 1 200 c/s, ce qui confirme notre explication des résultats linéaires obtenus par Bonnemay et Vergnolle.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) *J. Rech. C. N. R. S.*, 20, 1952, p. 1.

(2) *Proc. Akad. Wetenschappen Amsterdam*, B-57, 1954, p. 500.

(3) *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 1323.

(4) *C. I. T. C. E.*, Réunion Poitiers, 1954 (*Butterworth Scientific Publications*, London, 1955), p. 239.

(5) J. R. Mac Donald, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1955, p. 2308.

(6) *J. Électrochem. Soc.*, **99**, 1952, p. 370 C.

(7) *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 1071.

(8) *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 1071.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Énergie de polarisation et réactivité chimique.* Note (*) de M. **Camille Duculot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soit une molécule, dont les orbitales électroniques E sont données dans la théorie des orbitales moléculaires par le calcul des variations utilisé comme approximation de $H\vec{\Psi} = E\vec{\Psi}$, $\vec{\Psi}$ désignant le vecteur des orbitales atomiques respectives.

On est amené, de la sorte, à résoudre le déterminant séculaire $\|H_{ij} - E\delta_{ij}\| = 0$ avec $H_{ii} = E^0$ (intégrale coulombienne) et $H_{ij} = \beta$ (intégrale d'échange) si i est adjacent à j, et $H_{ij} = 0$ sinon.

Calculons la matrice des coefficients C_i^J des orbitales moléculaires.

$$\sum_i C_i^J (H_{ij} - E_J . \delta_{ij}) = 0.$$

En posant $C_i^J = C_{Ji}$, on a successivement

$$\sum_i (C_{Ji} H_{ij} - C_{Ji} E_J \delta_{ij}) = 0; \qquad (C.H)_{J,j} - C_{J,j} . E_J = 0,$$

$$(CH)_{J,j} - \left[\begin{pmatrix} E_1 \cdot & & \\ & \cdot & \\ & & E_n \end{pmatrix} . C\right]_{Jj} = 0,$$

$$C.H.\overset{-1}{C} = \mathrm{diag}(E_i) = 0.$$

Il en résulte que la matrice C est identique à la matrice $\Omega = \Pi . \Lambda$ introduite ailleurs (1).

Nous nous proposons de rechercher les variations des valeurs propres E_i, lorsqu'on applique à l'un des atomes, le $k^{\text{ième}}$ par exemple, une perturbation exprimant la polarisation que subit cet atome sollicité dans une réaction chimique de substitution ou d'addition.

Cette polarisation provoque une altération ε^0 de la valeur de E^0 donnée à H_{kk}, et une altération ε de la valeur de β donnée à H_{kj} et H_{jk}, quand l'atome j est adjacent à l'atome k. On écrit donc

$$H'_{kk} = H_{kk} + \varepsilon^0, \qquad H'_{kj} = H'_{jk} = \beta + \varepsilon.$$

L'hamiltonien de perturbation H' s'obtient en ajoutant à l'hamiltonien H,

la matrice formée par les perturbations précédentes placées aux endroits correspondants.

Soient $E_1, \ldots, E_n$ les valeurs propres de H, dans l'ordre où elles se présentent lors de la réduction de H par Ω.

Si $E = E_{\nu_1} = E_{\nu_2} = \ldots = E_{\nu_p}$ est une valeur propre p fois dégénérée, la perturbation λ_ν sur chacune de ces valeurs E_ν est donnée par les racines de

$$\| \mathcal{H}'_{\nu_i \nu_j} - \lambda_\nu \delta_{\nu_i \nu_j} \| = 0 \qquad (i, j = 1, \ldots, p),$$

avec $\mathcal{H}' = \Omega H' \Omega^{-1}$, expression de la matrice de perturbation

$$\mathcal{H}' = (\overline{\Psi}_i, H' \overline{\Psi}_j) \qquad (i, j = 1, \ldots, n).$$

En particulier, pour $p = 1$, $E = E_i$, et $\lambda = \mathcal{H}'_{ii}$.

D'une façon générale, l'élément matriciel $\mathcal{H}'_{ij}$, pour une perturbation portant sur l'atome k, vaut

$$(a) \qquad \mathcal{H}'^{(k)}_{ij} = \varepsilon \left[\Omega_{ik} \left(\sum_{l \text{ joint à } k} \Omega_{jl} \right) + \Omega_{jk} \left(\sum_{l \text{ joint à } k} \Omega_{il} \right) \right] + \varepsilon^0 \Omega_{ik} \Omega_{jk},$$

conséquence de ce que $(\Omega E^{pq} \Omega^{-1})_{ij} = \Omega_{ip} \Omega_{jq}$, si $E^{pq} = (\delta_{pr} \delta_{qs})$, $(r, s = 1, \ldots, n)$.

La somme, sur toutes les orbitales liantes, des perturbations, que subit l'atome k, par suite de la polarisation, vaut

$$W_k = 2 \sum_{i \text{ liants}} \mathcal{H}'^{(k)}_{ii}$$

ou

$$(b) \qquad W_k = 2\varepsilon \sum_{l \text{ joint à } k} \left[2 \sum_{i \text{ liants}} \Omega_{ik} \Omega_{il} \right] + \varepsilon^0 \left[2 \sum_{i \text{ liants}} \Omega^2_{ik} \right],$$

$$(c) \qquad W_k = 2\varepsilon \sum_{l \text{ joint à } k} p_{kl} + \varepsilon^0 q_k,$$

p_{kl} et q_k désignant respectivement l'indice mobile de la liaison kl et la charge électrique de l'atome k.

Dans le cas d'une polarisation, dont deux atomes k et j sont le siège, on a

$$(d) \qquad W_{k,j} = 2\varepsilon \sum_{l \text{ joint à } k} p_{kl} + 2\varepsilon' \sum_{s \text{ joint à } j} p_{js} + \varepsilon^0 q_k + \varepsilon^{0\prime} q_j.$$

Pour les hydrocarbures alternants, la charge q est toujours unitaire, et il n'est donc pas nécessaire de tenir compte des valeurs relatives de ε et de ε^0 pour rechercher les valeurs minima respectives de W_k (substitution) et $W_{k,j}$ (addition), $(k, j = 1, \ldots, n)$: celles-ci se présentent pour les atomes k, ou (k et j) dont la somme des indices de liaison p, qui y aboutissent, est minimum.

Pour les autres hydrocarbures, il y a lieu de tenir compte des valeurs relatives des paramètres de perturbation ε et ε^0; dans le cas limite, où on leur

attribue les valeurs respectives $-\beta$, et $-E^0$, W représente alors le premier ordre de perturbation de l'énergie de polarisation selon G. W. Wheland [2]. Alors, les réactions nucléophiles, radicalaires et électrophiles sont interprétées à partir de la formule :

$$(e) \qquad W_k = 2\beta \sum_{l \text{ joint à } k} p_{kl} + E^0 q_k - 4\alpha \left[\beta \sum_{l \text{ joint à } k} \Omega_{ik}\Omega_{il} + \frac{E^0}{2}\Omega_{ik}^2 \right],$$

i désignant l'orbitale liante de plus forte énergie, $\alpha = 0$, $\alpha = 1/2$, $\alpha = 1$, dans les trois types respectifs de réaction.

En conclusion, une formule telle que (d) ou (e) exprime la relation entre indice dynamique (W) et indices statiques (p et q); elle peut être considérée en outre comme définissant un indice de polarisation, dont dépend la réactivité chimique.

(*) Séance du 2 juillet 1956.

(1) C. Duculot, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2641.

(2) G. W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 900.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Recherches sur la structure électronique des composés actifs en chimiothérapie du cancer.* Note (*) de Mme **Alberte Pullman**, MM. **Bernard Pullman** et **Gaston Berthier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le succès rencontré dans la recherche des corrélations entre la structure électronique des molécules organiques et leur activité cancérogène [1] nous a incité à entreprendre un grand travail d'ensemble sur la structure électronique des molécules actives en *chimiothérapie du cancer* et des composés apparentés, dont certains sont des constituants cellulaires importants. Le but principal de ce travail est d'essayer d'interpréter le mécanisme d'action thérapeutique de ces molécules.

Les calculs en cours dans notre laboratoire ont pour objet les trois principaux types de composés actifs en chimiothérapie anticancéreuse [2] :

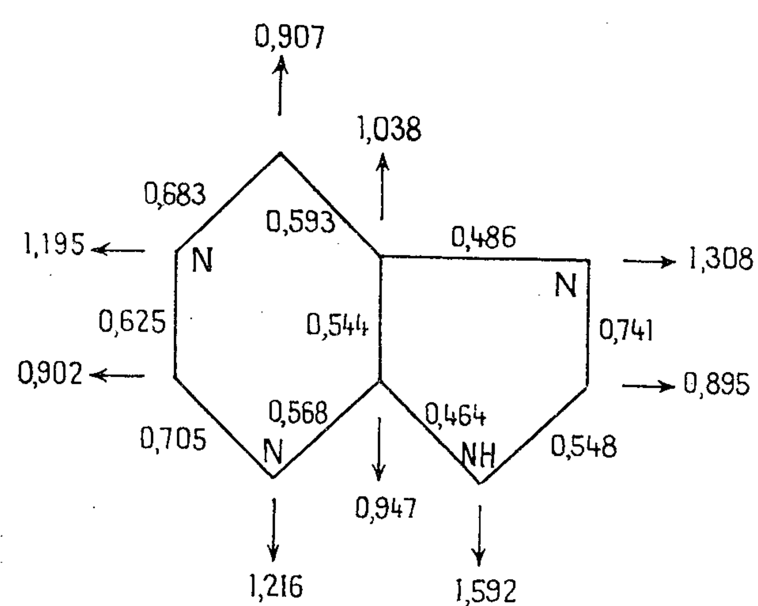
A. *Les antimétabolites*, comportant des antagonistes de l'acide folique, de la glutamine, des purines, des pyrimidines et des acides aminés;

B. *Les composés radiomimétiques;*

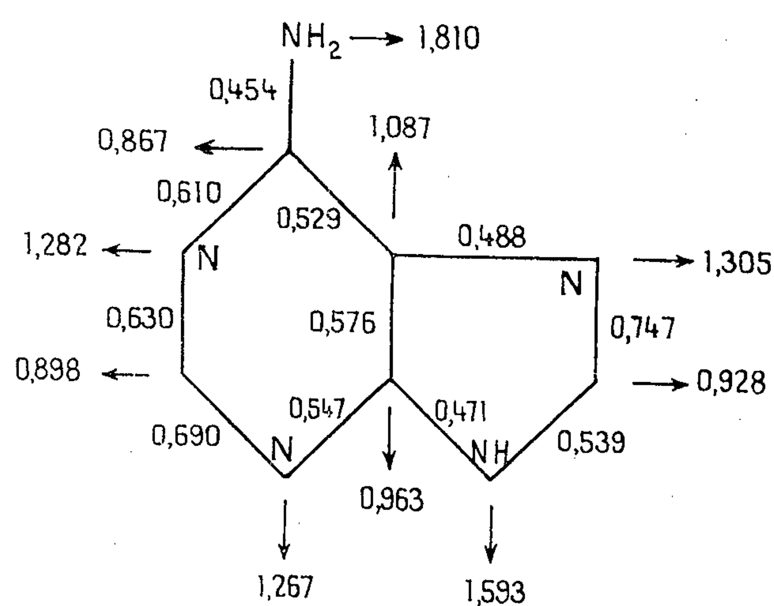
C. *Les hormones.* — Les recherches sur la structure des composés radiomimétiques, qui comptent parmi eux beaucoup d'agents cancérogènes, ont pour objet de rendre compte à la fois de leur action pathogène et de leur action thérapeutique.

La présente Note résume les premiers résultats, obtenus pour les antagonistes des purines qui, avec les antagonistes des pyrimidines, agissent probablement en perturbant l'incorporation des purines et des pyrimidines

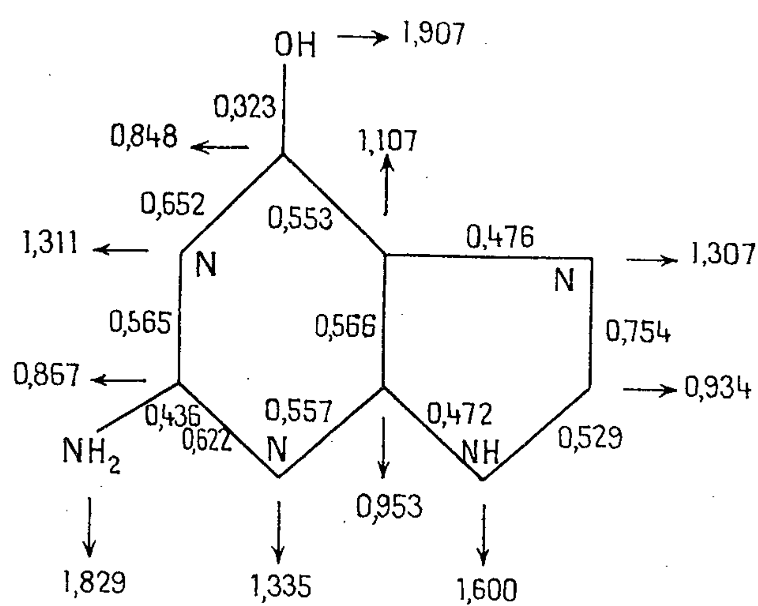
dans les acides nucléiques. Les corps étudiés dans ce premier travail ont été : la purine (squelette fondamental), l'adénine et la guanine (bases puriques essentielles des acides nucléiques), la 2-amino et la 8-amino purine (isomères de l'adénine), la 6-mercaptopurine, la 2.6-diaminopurine et la 8-azaguanine (principaux agents thérapeutiques de cette série) et finalement la 8-azaadénine et le benzimidazole (composés apparentés aux précédents mais dépourvus d'action thérapeutique) (3).



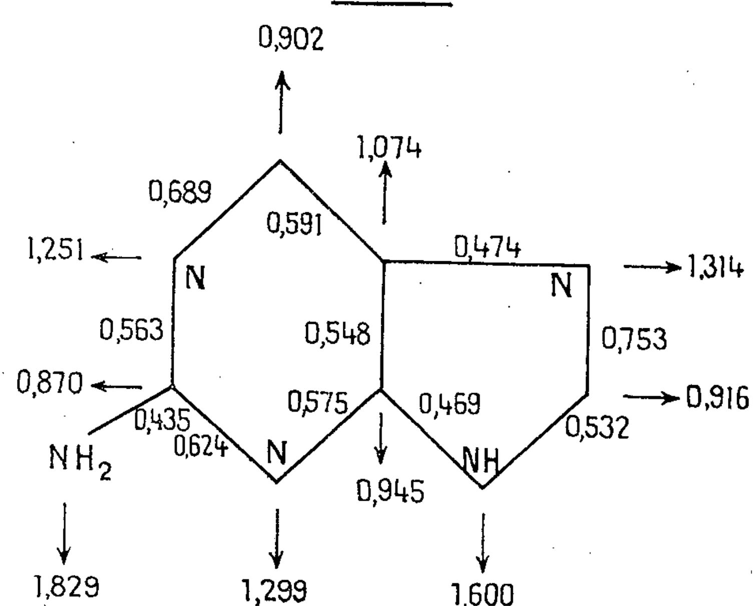
Purine



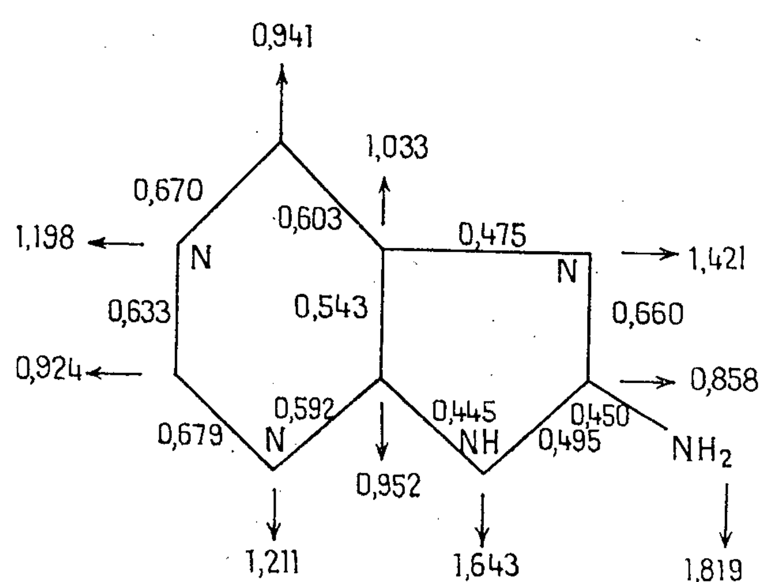
Adénine



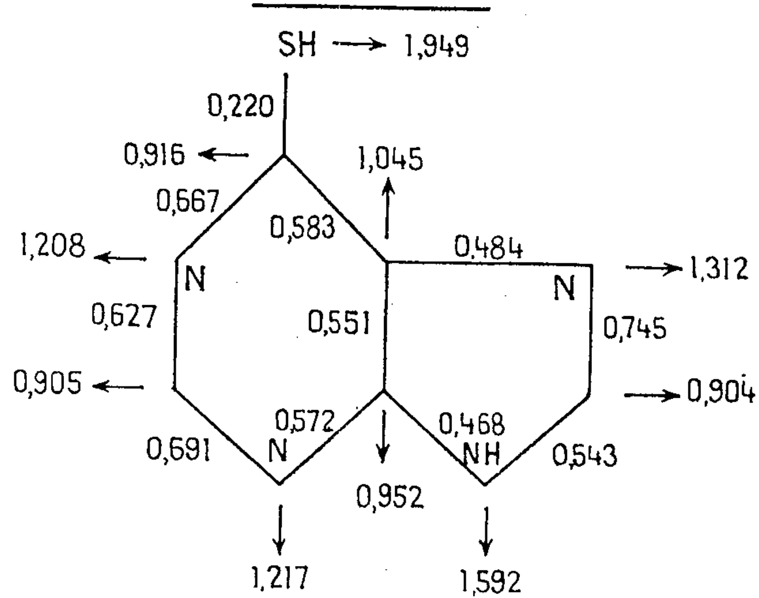
Guanine



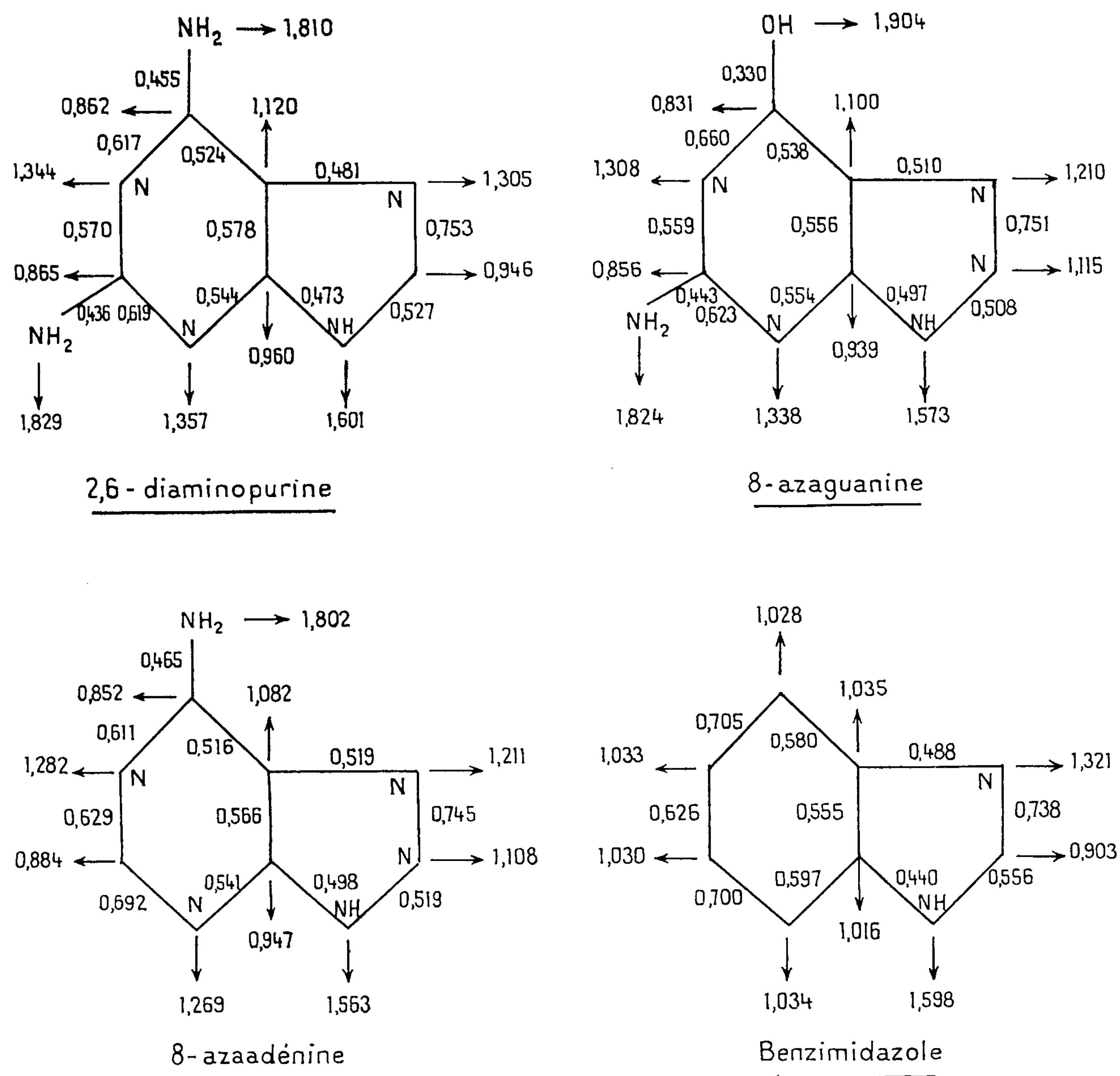
2-aminopurine



8-aminopurine



6-mercaptopurine



2,6 - diaminopurine

8-azaguanine

8-azaadénine

Benzimidazole

Le tableau contient les énergies de résonance et celles de la transition N → V_1 et la figure la distribution des charges électriques et des indices de liaison mobile dans ces molécules, toutes ces quantités étant évaluées par la méthode des orbitales moléculaires. (Le manque de place ne nous permet pas de reproduire ici tous les niveaux d'énergie.)

Composé.	Énergie de résonance (en β).	Énergie de la transition N → V_1 (en β).
Purine	3,4726	1,4273
Adénine	3,8938	1,3505
Guanine	4,1657	1,3214
2-aminopurine	3,8771	1,2571
8-aminopurine	3,8907	1,2767
6-mercaptopurine	3,5174	≈ 1,42
2,6-diaminopurine	4,2988	1,3150
8-azaguanine	4,2153	1,2784
8-azaadénine	3,9406	1,2904
Benzimidazole	3,4580	1,4827

Une discussion détaillée des résultats en relation avec les propriétés chimiques, physicochimiques et biochimiques de ces corps sera présentée dans un article détaillé, les données numériques étant publiées ici à la demande de plusieurs laboratoires intéressés par ces substances.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) A. PULLMAN et B. PULLMAN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*. Masson, Paris, 1955.

(2) Pour des résumés généraux sur la chimiothérapie du cancer *voir*, par exemple : F. BERGEL, *J. Pharmacy and Pharmacology*, 7, 1955, p. 297; J. H. BURCHENAL, *Current Research in Cancer Chemotherapy*, Rep. 4, 1956, p. 3; J. P. GREENSTEIN, *Biochemistry of Cancer*, Academic Press, New-York, 1954; B. PULLMAN, *La Documentation Française*, Direction de la Documentation du Secrétariat Général du Gouvernement, mars 1956; R. TRUHAUT, *Encyclopédie Médico-Chirurgicale* 1954, 3614 L[10]; C. C. STOCK, *Advances in Cancer Research*, 2, 1954, p. 425.

(3) Le benzimidazole manifeste peut-être une légère activité contre l'adénocarcinome E 0771 de la Souris (K. SUGUIRA, *Cancer Research*, Suppl. 3, 1955, p. 18).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouvel hydrate de l'ammoniac*. Note (*) de MM. **ANTOINE-PIERRE ROLLET** et **GUY VUILLARD**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les équilibres liquide-solide du système binaire eau-ammoniac ont montré depuis longtemps deux hydrates à fusion congruente : $2NH_3, H_2O$ et NH_3, H_2O. Le présent travail met en évidence une combinaison nouvelle $NH_3, 2H_2O$ qui, à la température $-98°$, se décompose avant de fondre. La branche de glace du diagramme d'équilibre aboutit à un point de transition.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du binaire eau-ammoniac est bien connu des chimistes avec les deux hydrates à fusion congruente qui apparaissent aux compositions $2NH_3, H_2O$ et NH_3, H_2O. De nombreux auteurs ont contribué à l'établissement du diagramme, notamment Pickering (1), Rupert (2), Elliott (3), Postma (4).

Récemment Mironov (6) a encore repris l'étude du système sans rien apporter de nouveau si ce n'est un décalage systématique d'environ $+ 2°$ de toutes les températures.

La possibilité d'existence d'un ou de plusieurs autres hydrates n'étant pas exclue du fait des méthodes de travail utilisées par les auteurs précédents, une étude a d'abord été entreprise sur ce système dans la région voisine de l'eutectique de la glace. Il s'agissait de provoquer la cristallisation de la masse par différents processus, puis d'étudier la cristallisation obtenue (analyse thermique par échauffement). La technique expérimentale utilisée a déjà été décrite dans plusieurs notes récentes issues du laboratoire (5).

Dès les premiers essais deux paliers d'invariance ont fait leur apparition l'un à — 103°,3, l'autre à — 98°,8 (ou bien — 98°,0 selon la composition de la solution).

Le palier — 103° correspond à un équilibre métastable. Il apparait quand la masse, d'abord vitrifiée par trempage dans l'air liquide, est réchauffée lentement. La cristallisation se déclenche vers — 115°. L'analyse thermique montre ensuite un premier palier à — 103°,3 suivi aussitôt après d'une nouvelle cristallisation qui conduit au deuxième palier. La cristallisation est rapide dans les solutions diluées, beaucoup plus lente près de l'eutectique. Quand la masse préalablement vitrifiée est réchauffée lentement, puis maintenue à — 100° pendant quelques heures, à nouveau refroidie ensuite, l'analyse thermique ne montre plus l'accident de — 103°,3. Seul subsiste le deuxième palier à — 98°,8 (ou à — 98°,0).

Le palier — 103°,3 est l'eutectique métastable glace — NH_3, H_2O. Une étude des mélanges compris entre l'eau pure et la composition pondérale 47 % d'ammoniac permet de l'observer ou de l'effacer à volonté. La plupart des auteurs précédemment cités ont cherché à situer cet eutectique par extrapolation des deux branches de liquidus, la cristallisation se faisant mal au cours d'un refroidissement progressif même après ensemencement. Ils ont ainsi admis des températures d'eutexie allant de — 120° ([2]) à — 100° ([4]). Seul Mironov ([6]) a observé quelques accidents à — 101°,3 avec les mélanges compris entre 35 et 48 %. On remarquera que le décalage systématique des températures chez cet auteur laisse supposer qu'il s'agit en réalité de — 103°.

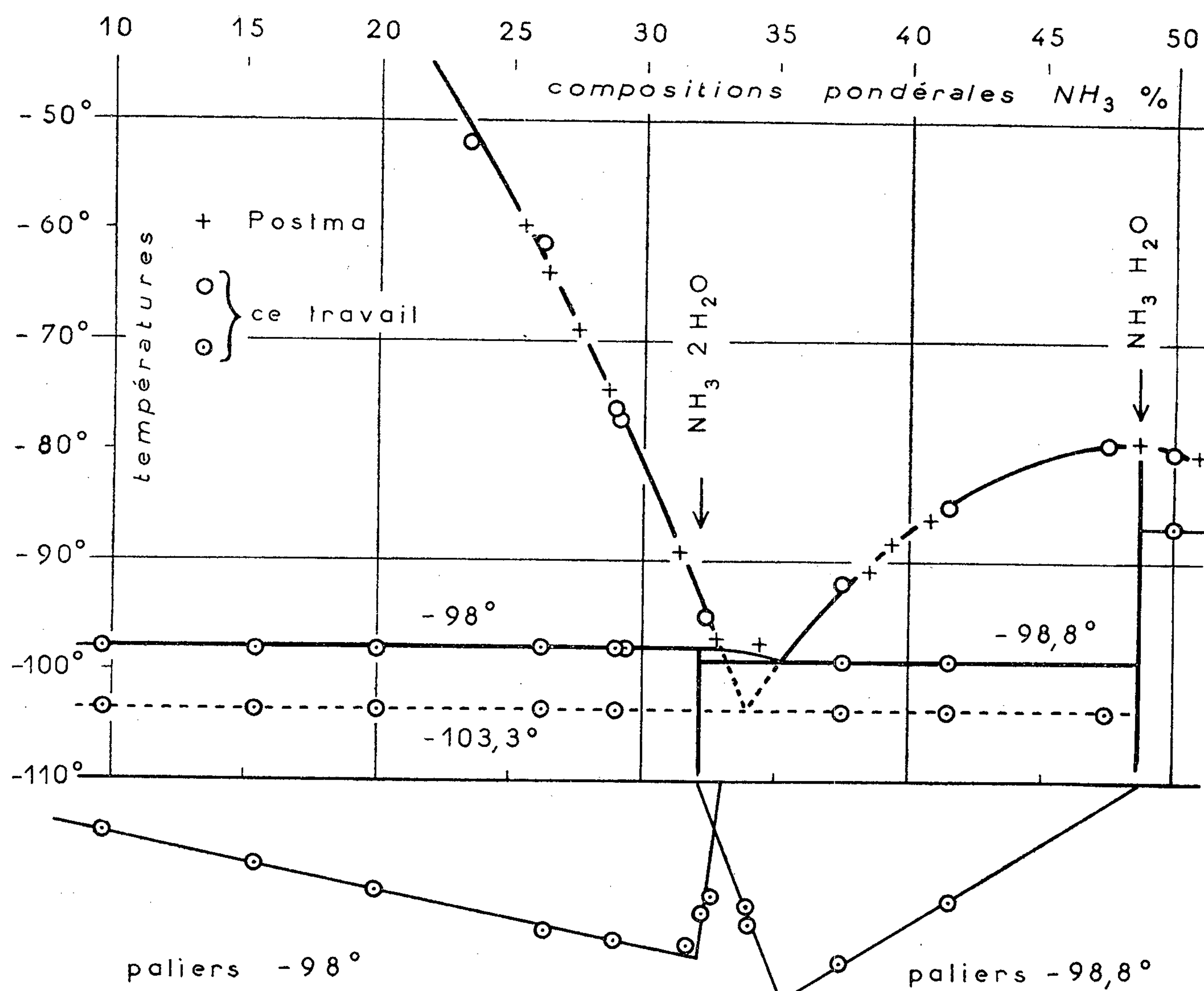
Le palier d'eutexie stable à — 98°,8 fait intervenir un hydrate nouveau. Celui-ci se manifeste par un point de transition à — 98°,0. Le palier de transition est observé dans tout l'intervalle de composition compris entre 0 et 33 %. Au-delà et jusqu'à 47 % c'est le palier d'eutexie stable qui se montre. Ces deux paliers ne peuvent être confondus malgré leur proche voisinage. Ils sont reproductibles à ± 0°,2.

La figure donne la partie intéressante du diagramme et porte les résultats de Postma qui paraissent bien être les plus sûrs. Au bas de la figure est représenté le graphique de Tammann pour les deux paliers — 98° et — 98°,8.

On voit que la combinaison nouvelle se situe vers une composition pondérale en ammoniac de 31,5 ou 32 %. La formule de l'hydrate nouveau est donc NH_3, $2\,H_2O$ (32,1 %).

La singularité de ce diagramme réside dans l'existence d'un point de transition sur la branche de glace. En général les systèmes binaires renfermant l'eau donnent une branche de glace aboutissant à l'eutexie. Ici l'hydrate nouveau NH_3, $2\,H_2O$ vient couper la branche de glace

(point de transition) et l'eutexie stable fait intervenir les deux phases solides NH_3, 2 H_2O et NH_3, H_2O.



Le système H_2O — NH_3 entre 10 et 50 % de NH_3.

Les coordonnées des principaux points de la portion du diagramme représentée par la figure sont les suivantes :

Température ± 0,2°.	Composition pondérale NH_3 %.	Phases solides.
— 98,0...............	32,9	Glace + NH_3, 2 H_2O (transition)
— 98,8...............	35,3	NH_3, 2 H_2O + NH_3, H_2O (eutexie stable)
—103,3...............	33,9	Glace + NH_3, H_2O (eutexie métastable)

Le passage de l'état vitreux à l'état liquide est décelé par l'analyse thermique [7]. Cette température de « transformation du verre » (Tg) se montre remarquablement constante (— 145°) entre les compositions 0 et 40 %. Des faits analogues ont été observés avec les solutions aqueuses d'électrolytes forts [7].

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) *J. Chem. Soc.*, **63**, 1893, p. 181.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, **31**, 1909, p. 866 et **32**, 1910, p. 748.

(3) *J. Phys. Chem.*, **28**, 1924, p. 887.

(4) *Rec. Trav. Chim.*, **39**, 1920, p. 516.

(5) A.-P. Rollet et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2517; G. Vuillard, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1308.

(6) *Zh. Obshch. Khim S. S. S. R.*, **25**, 1955, p. 1081.

(7) G. Vuillard, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1126.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparations et structure d'un éther-oxyde silicié.* Note (*) de MM. **Jacques Valade** et **Raymond Calas**, transmise par M. Marcel Delépine.

La synthèse du triméthylsilyl-1 méthoxy-3 propane permet d'établir la structure du composé d'addition du trichlorosilane à l'oxyde de méthyle et d'allyle.

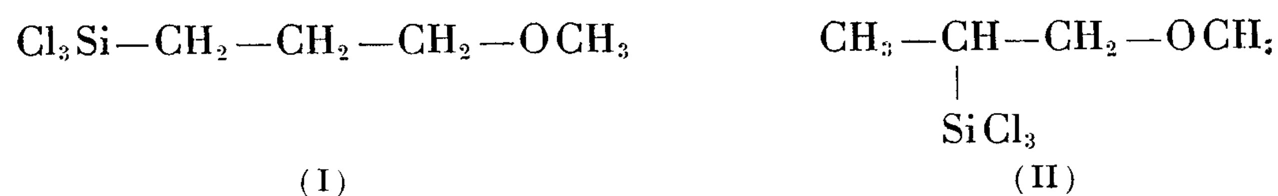
Le trichlorosilane s'additionne avec de bons rendements aux composés éthyléniques sous l'influence des radiations ultraviolettes ou des peroxydes organiques. Après les travaux de Kharasch (1), on pouvait émettre l'hypothèse que cette réaction avait lieu suivant :



$$R{-}CH{=}CH_2 + Cl_3SiH \rightarrow R.CH_2.CH_2.SiCl_3.$$

Cependant la preuve de l'addition du groupement $-SiCl_3$ en bout de chaîne sur une double liaison primaire-secondaire ne paraît avoir été donnée que dans un seul cas (2).

Au cours d'une étude sur les éthers-oxydes siliciés, nous avons préparé, par la même voie, le trichlorosilylméthoxypropane (3). Ce composé pouvait avoir l'une des deux formes :



$$Cl_3Si{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OCH_3 \quad (I) \qquad CH_3{-}CH(SiCl_3){-}CH_2{-}OCH_3 \quad (II)$$

Nous avons levé cette indétermination en comparant le dérivé triméthylé ($É_{762}$ 138°, n_D^{20} 1,4105, d_4^{20} 0,7907, Si trouvé 19,20 %, calculé pour $C_7H_{18}OSi$ 19,17 % ; R_M trouvée 45,79, calculée (4) pour $C_7H_{18}OSi$ 45,94), obtenu par action du bromure de méthylmagnésium en excès sur le composé précédent, au triméthylsilyl-1 méthoxy-3 propane préparé de la manière suivante : la monochlorhydrine du triméthylèneglycol traitée par le sulfate diméthylique en milieu alcalin conduit au chloro-1 méthoxy-3 propane (6) (d_4^{20} 0,9969, n_D^{20} 1,4131, R_M trouvée 27,14, calculée pour C_4H_9OCl 27,12) dont l'organomagnésien est condensé avec le triméthylchlorosilane.

Cet éther-oxyde présente les constantes physiques du composé préparé par fixation directe. D'autre part, l'identité de leurs spectres infrarouges obtenus sur un spectrographe Perkin-Elmer modèle 12 C armé d'un prisme de F_2Ca entre 1 400 et 3 000 cm^{-1} et d'un prisme de ClNa entre 650 et 2 000 cm^{-1} permet de conclure définitivement à la même structure (⁷).

La fixation directe de Cl_3SiH sur l'éther-oxyde méthylallylique conduit donc uniquement au dérivé de structure I.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(¹) M. S. Kharasch, O. Reinmuth et W. H. Urry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1105.

(²) N. Duffaut, R. Calas et Truong Van Thuong, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1387.

(³) R. Calas, N. Duffaut et J. Valade, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 790.

(⁴) Nous utilisons les valeurs données par la méthode des réfractions de liaison (⁵).

(⁵) E. L. Warrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2455.

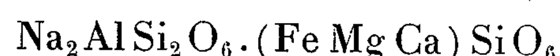
(⁶) R. Paul, *Annales de Chimie*, 18, 1932, p. 314.

(⁷) Ces spectres ainsi que ceux des éthers-oxydes siliciés homologues $(CH_3)_3Si(CH_2)_nOR$ feront l'objet d'une prochaine publication. Ils ont été réalisés dans le service de Mlle M.-L. Josien, à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

MINÉRALOGIE. — *Sur une association tourmaline-glaucophane*. Note (*) de M. **Georges Branche** et Mlle **Marie-Édith Ropert**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les auteurs mettent en évidence la présence de tourmaline associée au glaucophane dans les schistes cristallins de l'île de Groix (Morbihan). C'est la première fois qu'une telle association minérale est signalée. La répartition des oligoéléments qu'on y décèle est comparée à celle qu'on trouve dans d'autres minéraux géographiquement voisins.

Le glaucophane est une amphibole caractéristique des schistes cristallins de l'île de Groix. Il a été décrit en détail par A. Lacroix (¹) qui lui donne pour formule



$$Na_2AlSi_2O_6 . (Fe\,Mg\,Ca)\,SiO_6$$

et signale qu'il est parfois associé à une hornblende sodique.

Parmi les nombreux échantillons de glaucophane que nous avons examinés, nous n'avons pas trouvé de hornblende. Par contre, il est fréquent d'y déceler de la tourmaline. Celle-ci se présente en cristaux bruns, prismatiques hexagonaux, presque toujours orientés parallèlement aux cristaux monocliniques de glaucophane.

On observe les formes suivantes :

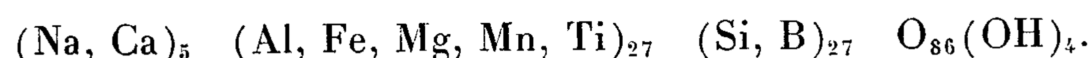
$$p(111),\quad e^1(201),\quad e^2(110),\quad d^1(210).$$

Les cristaux atteignent 6 mm de longueur sur 2 mm de largeur. La striation des faces est peu apparente.

Le minéral est uniaxe négatif, fortement pléochroïque, avec une absorption O > E. Les indices de réfraction, mesurés avec la raie 5 890 Å du sodium ont pour valeur

$$\omega = 1,653 \pm 0,001,$$
$$\varepsilon = 1,631 \pm 0,002.$$

L'analyse spectrographique montre qu'il s'agit d'un borosilicate de Al, Fe, Mg, Na, Ca, Mn, Ti. La formule générale des tourmalines peut s'écrire (²) :



$$(\mathrm{Na, Ca})_5 \quad (\mathrm{Al, Fe, Mg, Mn, Ti})_{27} \quad (\mathrm{Si, B})_{27} \quad \mathrm{O}_{86}(\mathrm{OH})_4.$$

En outre, on trouve des fortes traces de Be, et des traces de Ni, Co, Pb, Cu, Cr, Ag, V, Sn, Li.

La courbe d'analyse thermopondérale de la tourmaline de Groix montre une perte de poids entre 885 et 1015°. Elle correspond au départ d'une partie du bore, sous forme de B_2O_3.

Le diagramme de poudre obtenu aux rayons X donne les valeurs suivantes des *d* en angströms et des intensités relatives des 12 premières raies :

N°	*d*.	I.	N°	*d*.	I.
1	6,45	6	7	3,492	10
2	5,64	1	8	3,394	1
3	5,01	1	9	2,977	10
4	4,61	4	10	2,848	2
5	4,26	8	11	2,588	10
6	3,977	8	12	2,487	1

Étant donné la nature des éléments trouvés à l'état de traces dans la tourmaline de Groix, il a paru intéressant de les rechercher dans d'autres minéraux des schistes cristallins de l'île. Cette étude a été faite par spectrographie, dans les conditions suivantes :

— spectrographe Huet U-V 120;
— arc continu 220 V-9 A-stabilisé (générateur Durr);
— électrodes en graphite, ⌀ 7 mm;
— cratère en anode, ⌀ 2,5 mm. — profondeur, 4 mm;
— pose 1′ avec plaques Kodak B. 10-P 300-L 2.

Elle a porté sur le glaucophane, l'épidote, la crichtonite ($FeTiO_3$ avec forte proportion de Mg et Mn) les grenats, l'albite et des phyllosilicates : mica muscovite, ripidolite (groupe des chlorites) et sismondine (chloritoïde contenant une forte proportion de Mg et Mn).

Les résultats sont résumés ci-après (teneurs données en parties pour million) :

	500 à 2500 p. p. m.	100 à 500 p. p. m.	20 à 100 p. p. m.	< 20 p. p. m.
Tourmaline....	Be	Ni	Co Cr Cu Pb	Ag Sn V Li
Glaucophane...	Mn Ti	Ni Co Cr V	K	Pb Cu
Muscovite.....	Mg Mn	Ti V Ca	B Ni Cu	Pb Co Cr
Ripidolite......	Mn	Ni	Co B Ti	Cr V
Sismondine....	–	Ni	Co B	Cr V
Épidote.......	Mg Mn	Ti K	Pb	Cu Cr
Albite.........	–	Mn Mg	Pb	–
Grenats........	–	Ti	Cu V	Ni Co
Crichtonite....	Al Ca	Cr V	B Ni Co	–

Il apparaît qu'à l'exception de Li, Sn et Ag, tous les éléments se trouvent dans les minéraux analysés.

G. Carobbi et R. Pieruccini ([3]) ont montré, à l'aide d'analyses de tourmalines de l'île d'Elbe que les cristaux riches en Fe ne contiennent que de faibles traces de Li, mais sont relativement riches en Ni et Ti. Nos résultats sont en bon accord avec ces observations. La couleur des tourmalines est fonction de leur composition, mais l'influence des éléments à l'état de traces ne fait pas intervenir que des considérations chimiques. En dehors des cas de Fe^{+2}, de Mn, Li, Cs, et de Cu, le rôle des éléments chromogènes est difficile à établir.

La présence des oligoéléments signalés dans nos analyses peut s'expliquer en considérant leurs électropositivités, et en tenant compte de leurs rayons ioniques.

En particulier, la présence de Ni, Co, Cr, V, Ti dans cette tourmaline riche en fer trouve une explication dans les électropositivités voisines de ces cations ([4]) :

Ni.........	1,7	V..........	1,6
Co.........	1,7	Ti.........	1,6
Cr.........	1,6	Fe.........	1,65

(*) Séance du 16 juillet 1956.
([1]) *Minéralogie de la France*, 1893-1895, p. 703.
([2]) A. Winchell, *Elements of optical mineralogy*, 1951, p. 465.
([3]) *Amer. Min.*, 32, 1947, p. 121-131.
([4]) E. H. Nickel, *Amer. Min.*, 39, 1954, p. 486-494.

GÉOLOGIE. — *Sur les formations antémiocènes de l'archipel de la Galite (Tunisie).* Note de M. **Michel Durand Delga**, transmise par M. Paul Fallot.

Situé à plus de 40 km au Nord du littoral tunisien, à peu près à égale distance — 80 km — de Bizerte et de la Calle (Algérie), l'archipel de la Galite comprend, outre l'île principale, dont la superficie est d'environ 8 km²

les trois îles des Chiens au Nord, de Galiton et de la Fauchelle au Sud, tous rochers d'étendue fort modeste. L'archipel a été souvent visité par des géologues de passage, attirés surtout par ses roches éruptives. Néanmoins, la seule étude moderne, celle de M. Solignac ([1]), date déjà de plus de trente ans. Au cours d'une récente mission, je viens d'établir d'une manière plus détaillée les contours géologiques de l'archipel et d'aboutir aux résultats suivants, qui seront complétés à la suite de travaux de laboratoire, actuellement en cours.

La série sédimentaire de la Galite comprendrait, d'après Solignac ([1]), à la base des marnes et calcaires de l'Éocène inférieur et moyen, au sommet des « grès de Kroumirie » (ou grès « numidiens »), considérés autrefois comme appartenant à l'Éocène supérieur mais dont l'âge oligocène supérieur a été récemment démontré en Algérie et en Tunisie. C'est une opinion analogue à celle de Solignac que G. Castany ([3]) a traduite sur la récente carte au 500 000e de Tunisie.

La distinction des deux niveaux est illusoire. On est en présence d'une série unique, épaisse d'au moins 500 m, que l'on peut qualifier de Flysch du fait de l'alternance indéfinie et irrégulière des faciès suivants : grès fins, tendres, très riches en muscovite et parfois aussi chargés de feldspaths détritiques, très calcareux en général, de ton gris légèrement verdâtre, offrant souvent des phénomènes de stratification entrecroisée; bancs de quartzites à grain fin, de couleur sombre, dont la base offre souvent les classiques bourgeons et traces des faciès flysch (« *Palæodictyon* » en particulier); marnes et marnocalcaires bleutés, devenant jaunâtres à l'air, toujours plus ou moins micacés, à débit conchoïde ou en plaquettes selon les cas; bancs de calcaires durs, bleutés à la cassure; schistes noirâtres finement esquilleux. Le faciès « numidien » n'est nulle part caractérisé : cependant, au Nord de l'Oudjill, une barre de grès quartzeux assez fins, épaisse d'une dizaine de mètres, s'intercale dans le complexe ci-dessus.

Cette série rappelle singulièrement le Flysch formant la partie inférieure, qualifiable de « medjanienne », de l'Oligocène des régions kabyles d'Algérie ([4]). Le rapprochement serait plus exactement à faire avec certains faciès, très riches en grès micacés, que l'on rencontre aux deux ailes de la Petite Kabylie, dans la région de Cavallo en particulier. Un certain nombre de différences existent toutefois : absence totale, à la Galite, de conglomérats et de niveaux argileux bariolés; plus grande richesse en carbonates dans la série de l'archipel, dont les horizons élémentaires possèdent en moyenne plus de régularité que ceux de l'Oligocène kabyle.

La seule considération du faciès permet donc déjà de penser que le Flysch de la Galite appartient, comme celui des Kabylies ([3]), à l'Oligocène supérieur. J'ai découvert en deux points une faune de grands Foraminifères qui confirme ce point de vue. En particulier, au col côté 201, au

Sud-Ouest de l'Oudjill, la base d'un banc gréseux m'a montré une riche faune de grands Foraminifères. Dès maintenant je puis y indiquer après confirmation par M[me] Neumann, la présence d'Amphistégines, d'Operculines, d'Hétérostégines, de Lépidocyclines (Eulépidines et Néphrolépidines) et de possibles *Miogypsinoïdes*; on note en outre des formes éocènes (Orthophragmines, ...) remaniées.

On sait qu'en Tunisie septentrionale (Kroumirie, ...) l'Oligocène supérieur ([4]) revêt le faciès « numidien », où de grosses barres de grès quartzeux alternent avec des argilites sombres, en l'absence presque totale d'horizons carbonatés. Le Flysch de la Galite, quoique à peu près contemporain du Flysch « numidien », en est pétrographiquement très différent. On pourrait cependant envisager que dans l'archipel, comme dans les Kabylies, le Flysch à dominante marnogréseuse ait été surmonté par un toit de « Numidien ». Cela me semble peu probable : le « Numidien », terrain très résistant à l'érosion, n'aurait pas manqué, s'il avait existé, de couronner les reliefs de la Galite, et serait tout au moins coincé dans les replis structuraux intéressant la série oligocène.

Un fait mérite d'être souligné. On sait que, pour la plupart des auteurs (J. Flandrin, J. Hilly, Ch. Gottis, ...), le quartz des grès « numidiens » proviendrait de l'érosion d'un immense massif cristallin, la Tyrrhénide, actuellement abîmé sous les flots de la Méditerranée. J'ai dit ailleurs ([3]) les raisons qui me faisaient douter de la réalité de ce continent disparu. L'étude de la Galite fournit un nouvel argument d'importance dans cette discussion.

On s'attendrait logiquement, dans l'hypothèse de la Tyrrhénide, à voir le grain des grès oligocènes devenir de plus en plus grossier à mesure qu'on se déplace vers le Nord. Or c'est l'inverse qui se produit. En Kroumirie, les petits galets de quartz ne sont pas rares dans les grès « numidiens », toujours assez grossiers. Quant aux grès du Flysch de la Galite, 40 km plus au Nord, ils sont presque toujours fins : les grains de quartz y dépassent rarement le millimètre....

Par ailleurs, les authentiques grès « numidiens » ne sont pratiquement jamais chargés de micas et de feldspaths détritiques, alors que l'Oligocène de la Galite est bourré de muscovite. Il est probable qu'un massif cristallin important, où figuraient des gneiss, homologue des amygdales kabyles, devait exister à l'Oligocène à une certaine distance de la Galite : c'est lui qui a pu fournir le quartz, en menus grains, les micas et les feldspaths détritiques. Par comparaison avec l'Algérie, je verrais volontiers ce massif, alors en proie à l'érosion, à quelques dizaines de kilomètres — et vraisemblablement au Nord — de la Galite. A cette même époque, entre 40 et 80 km au Sud-Est de l'archipel, existait la zone de sédimentation « numidienne », dont le matériel clastique (constitué presque exclusivement par des grains

de quartz moyens ou gros) pourrait, comme je l'ai déjà envisagé ([3]), provenir du socle africain.

Le substratum du Flysch galitois restait jusqu'à présent inconnu. Solignac cependant avait noté ([1]) qu'au Sud de la Garde, un pointement de microgranite intrusif englobait de petits éléments de gneiss. Un examen détaillé m'a montré que ces enclaves (gneiss, pegmatites, ...) existaient, non seulement au lieu indiqué ci-dessus, mais en bien d'autres points : dans le microgranite des îles des Chiens, de la Pointe des Chiens et surtout de la Pointe de Siroq — où les enclaves sont innombrables — dans la diorite au Nord de la mine de Bosc Grande.... Ces enclaves, en général de l'ordre du décimètre, peuvent exceptionnellement atteindre le mètre ou davantage.

J'ai, d'autre part, découvert un paquet de gneiss, long de plus de 100 m et large d'une cinquantaine, coincé entre les deux bombements microgranitiques situés au Nord-Est de la cote 181 (Bosc des Galines). A l'œil, ces roches sont très voisines de certains gneiss fins (« ectinites métasomatiques ») des Kabylies ([3]), par les caractères suivants : finesse du grain, richesse en biotite, existence d'amandes pegmatitiques. Bien que des formations récentes masquent les contacts, il ne fait pas de doutes que ce coin de gneiss a été entraîné passivement par l'ascension du magma granitique au travers du Flysch oligocène qui ceinture cette zone de toutes parts, et de très près.

L'absence, au sein des roches éruptives, de toute enclave de roches attribuables à l'Éocène ou au Secondaire, amène à penser que, comme dans le domaine des Kabylies, le Flysch oligocène de la Galite repose directement sur le socle primaire métamorphique formé ici de gneiss.

On possède ainsi maintenant la preuve concrète que le domaine des Kabylies, qui disparaît en mer dans la région bônoise, se poursuit vers le Nord-Est, au large de la Tunisie septentrionale.

([1]) *Étude géolog. de la Tunisie septentrionale.* (*Publ. Serv. Mines Tunisie*, Tunis, 1927); *Carte géologique provisoire de la Tunisie au* 200 000e, *feuille Tabaria-La Galite*, 1926.

([2]) *Carte géologique au* 500 000e *de la Tunisie* (*feuille Nord*) (1952), avec notice explicative (1953).

([3]) M. DURAND DELGA, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, n° 24, 1955.

([4]) C. GOTTIS, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1059.

GÉOLOGIE. — *Les sables ocreux du Vaucluse.* Note (*) de Mme **LOUISE BERTRAND-BEAUVAIS** et M. **ÉDOUARD ROCH**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les sables bariolés du Crétacé moyen ont été décrits à plusieurs reprises dans le bassin d'Apt et près de Villes-sur-Auzon et Bédoin, à 20 km à l'Est de Carpentras.

Du point de vue sédimentologique et paléogéographique, on les considère d'ordinaire comme des roches glauconieuses, à l'origine, par la suite complètement oxydées et transformées en sables et argiles ferrugineux; elles témoigneraient ainsi d'altérations continentales anciennes. Durant l'Albo-Cénomanien, le bassin d'Apt aurait donc appartenu déjà à la région émergée connue sous le nom d'*Isthme durancien* (1). Il est probable que, dans l'esprit des auteurs, il en aurait été de même pour la région de Carpentras.

Ce n'est pourtant pas à cette conclusion que nous conduisent nos observations de terrain et de laboratoire.

A Villes-sur-Auzon, la coupe de la *Colline rouge* montre, au-dessus du niveau de Clansayes (Aptien le plus supérieur), 40 m de sables ocreux, jaunes, puis 80 m de sables rouges, non ocreux, supportant le Cénomanien marin.

Dans le bassin d'Apt, la partie inférieure ocreuse est, d'ordinaire, seule conservée, puissante de 50 m au maximum. Les sables rouges sont moins typiques qu'à Villes-sur-Auzon et, dans bien des cas, il est probable qu'ils ont été enlevés avant le dépôt de l'Éocène.

De fait, la série crétacée d'Apt est surmontée par des sables argileux multicolores, des sables (ou grès) blancs et des calcaires à *Planorbis pseudoammonius*, enfin par des sables et argiles bariolés datés de l'Éocène supérieur au gisement de La Débruge. Dans certains cas, les sables (ou grès) blancs ravinent le sable ocreux et même parfois arrivent en repos discordant jusque sur le niveau de Clansayes (Sud de Roussillon).

Un examen, même superficiel, des sables ocreux permet d'y reconnaître deux groupes de constituants de granulométrie différente : le sable et l'ocre.

Le premier est une roche moyennement fine, composée essentiellement de quartz et de glauconie. Les quartz, bien qu'au préalable éolisés, sont de faciès marin très littoral (2), caractère confirmé par les Foraminifères des argiles dont les sables sont intercalés et par la fraîcheur des grains de glauconie présents dans presque tous les gisements. Ajoutons maintenant les minéraux accessoires : muscovite, sphène, zircon.

Quant à l'ocre, qui donne au sable ses couleurs vives, on y voyait, jusqu'à présent, le résultat de l'altération de la glauconie. Mais, outre que celle-ci est, le plus souvent intacte, elle ne peut, par décomposition, libérer qu'une phyllite à 10 Å, alors que la kaolinite qui abonde dans l'ocre, est une argile à 7,2 Å (3). A la kaolinite et au fer, s'ajoute du quartz très finement divisé.

Devant le problème posé par la présence de la kaolinite, M. Pierre Pruvot, guidé par les idées classiques invoquant l'altération sur place des sables, a supposé que l'argile ferrugineuse serait un faciès latéral du

sable glauconieux et qu'elle se serait sédimentée dans des zones de quasi-émersion, sur des côtes et sur des isthmes ensuite submergés par la mer qui aurait alors déposé les lits glauconieux.

Pour ingénieuse qu'elle soit, l'interprétation de M. P. Pruvot n'est pas parfaitement admissible parce qu'on n'observe nullement sur le terrain l'intrication de deux faciès. C'est, bien au contraire, un mélange intime de matière sableuse et de matière ocreuse. Or, cette dernière est une poudre de kaolinite et de quartz (4) dont le diamètre moyen des particules est voisin du micron (5).

Il paraît plus satisfaisant de considérer les sables d'Apt, non comme un sédiment originellement marin, puis oxydé au moment de l'individualisation de l'*Isthme durancien*, mais comme un sédiment *hétérogène*, comportant une partie éolienne mélangée à une partie sableuse, banale, déposée en mer.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) M. Gignoux, *Géologie stratigraphique*, 1950, p. 437.

(2) Analyse de M. A. Vatan.

(3) P. Pruvot, *Recherches sur quelques ocres françaises*. Une brochure in-8, 48 pages, *Thèses Sciences*, Paris 13 février 1951.

(4) Analyse de M. B. Salagnac.

(5) Analyse de M. C. Guillemain.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur les massifs éruptifs du Jebel Tarfafa (Haut-Atlas oriental), leurs contacts et leurs enclaves*. Note de M. **Georges Choubert**, Mlle **Anne Faure-Muret** et Mme **Élisabeth Jérémine**, présentée par M. Paul Fallot.

Le jebel Tarfafa est le sommet oriental du massif ancien de Moungar-El Bour, étroit pli de fond qui souligne la dorsale du Haut Atlas à l'Ouest de Talsinnt et au Nord de Gourrama. Formé de schistes phylliteux peu métamorphiques, d'âge indéterminé (Paléozoïque ou Précambrien) avec, localement, dans la partie occidentale, des barres de grès ou de quartzite ce pli de fond est bordé par des falaises de calcaires liasiques tantôt massifs, tantôt lités, surmontant des argiles rouges et des basaltes doléritiques dits du Permo-Trias.

Au cours d'une première étude de cette région (G. Ch. 1935), trois massifs de roches éruptives, syénites et diorites, y ont été reconnus. Le principal, long de 2 km et large de 100 à 500 m, comporte le sommet du J. Tarfafa (2 431 m), nous l'appellerons le « Grand Tarfafa ». Le « Petit Tarfafa » (300 × 100 m) est tout proche du massif principal : il se trouve au col séparant la profonde vallée de l'oued El Bour (Oued Aissa) du bassin

de Talsinnt. Enfin le troisième affleurement, très réduit lui aussi, se trouve à quelque 25 km plus à l'Ouest au pied Nord-Ouest du Jebel Mesrouh, sommet culminant de la région (2 713 m).

D'une façon générale les trois massifs sont logés dans les schistes phylliteux. Cependant localement la roche éruptive peut venir en contact avec la couverture triasique ou liasique (G. Ch. et A. F.-M., 1954) : au col le Petit Tarfafa traverse les argiles rouges et les dolérites du Trias; à sa terminaison est le Grand Tarfafa montre un contact assez complexe avec les mêmes formations triasiques et les calcaires liasiques. Cette disposition permet de dater cette venue éruptive comme post-liasique et de la comparer à la venue basique de l'Atlas Central, ainsi qu'à celle des syénites néphéliniques de Bou Agrao, considérées comme liées à l'orogénie atlasique (1).

On retrouve les mêmes roches disposées de la même manière dans les trois massifs de Tarfafa-Mesrouh : leur noyau central est constitué par une syénite, bordée soit entièrement (Petit Tarfafa), soit partiellement (Grand Tarfafa) par des roches de la famille des diorites et des monzonites.

La syénite, leucocrate, est essentiellement feldspathique, le feldspath est une oligoclase acide cerclée d'orthose perthitisée qui est corrodée sur les bords par une micropegmatite quartzique. Quelques fibres d'amphibole et quelques lames de biotite constituent des éléments colorés. La monzonite est une variété de cette syénite, mésocrate et sans quartz, plus riche en plagioclase et en minéraux colorés, représentés par une augite ouralitisée ou une amphibole brune. Les diorites associées aux monzonites, sans que l'on puisse les cartographier séparément sur le terrain, sont dépourvues d'orthose. Il existe quelques types de passage.

On voit apparaître dans ces roches une association minéralogique formée dans une phase postérieure à leur cristallisation, probablement pneumatolytique, plus ou moins développée et composée d'épidote, d'albite et de chlorite.

Au contact de la roche éruptive les formations encaissantes ont subi des modifications variées : les schistes paléozoïques sont transformés en schistes très cristallins à biotite (accompagnés parfois de muscovite) et contiennent des minéraux alumineux tels que le corindon et l'andalousite.

La transformation du Trias est surtout d'ordre pneumatolytique. On l'observe en un seul endroit à 500 m environ à l'est du Grand Tarfafa. Un amas de roches blanchâtres apparaît ici sur le fond rouge du Trias. L'examen au microscope montre que ces roches sont envahies par une mosaïque de petits grains intriqués d'albite, mélangés d'une façon homogène à la chlorite verdâtre. L'albite a été identifiée microscopiquement mais sans certitude à cause de la petitesse du grain. Grâce à

Mme Christophe-Michel-Lévy, des diagrammes de RX sont venus confirmer cette détermination (²).

Enfin les calcaires liasiques à l'est du massif du Grand Tarfafa sont traversés par des filonnets de microsyénite à amphibole. Les calcaires lités, bleus à l'origine, se transforment ici en marbres, soit purs, cristallins, soit plus ou moins chargés de métasilicates calco-ferro-magnésiens de basse température, amphibole, chlorite, épidote, très disséminés. En outre des chloritoschistes, des chloritoschistes à talc, ou talcschistes à chlorite apparaissent à la base des calcaires, sans doute comme terme ultime de leur transformation.

La partie monzonito-dioritique du massif du Grand Tarfafa contient localement des enclaves des roches sédimentaires environnantes. Elles sont parfois tellement abondantes qu'il ne reste de la roche éruptive qu'une sorte de ciment diffus. La transformation suivant la nature de l'enclave, donne des cornéennes micacées à spinelle vert (enclaves de schiste) ou de l'amphibole et de la chlorite entourant le quartz ou la calcite. De telles enclaves sont rares dans la syénite.

Ces massifs éruptifs différenciés, caractérisés par des passages insensibles d'une syénite quartzifère à la monzonite et finalement à la diorite posent le problème d'origine de cette succession. On peut envisager trois possibilités :

1° différenciation magmatique intervenue à la suite de changements des conditions physicochimiques;

2° assimilation des terrains sédimentaires environnants qui aurait permis un enrichissement de la syénite en éléments calco-ferro-magnésiens et son passage aux roches plagioclasiques;

3° enfin selon la troisième hypothèse, le phénomène serait inverse, la « venue » originelle, entièrement plagioclasique, aurait assimilé des schistes (abondance des enclaves schisteuses dans les diorites et les monzonites) riches en minéraux potassiques (micas) et en minéraux alumineux (corindon, andalousite) qui l'auraient transformée d'abord en monzonite et finalement en syénite plus ou moins quartzifère. Cette troisième hypothèse aurait l'avantage d'expliquer la formation de syénite au cours de la « venue éruptive » qui, dans le Haut Atlas central, a donné surtout des roches plagioclasiques.

Il est vraisemblable que la solution du problème est en réalité moins schématique et qu'autant l'action endomorphe de la couverture secondaire que celle du substratum schisteux ont joué chacune leur rôle dans la pétrogénèse de ces massifs.

Voici les analyses de trois roches-types du Grand Tarfafa.

Analyste : Laboratoire du C. N. R. S. Patureau.

1. Syénite quartzifère............ I.4'.1(2).3'
2. Monzonite.................... II.5.3.'4
3. Diorite...................... II'.'5.(3)4.3(4)

Nos	1.	2.	3.
SiO_2	66,25	49,80	50,90
Al_2O_3	17,50	16,50	16,70
Fe_2O_3	3,05	3,50	3,80
FeO	1,00	7,00	7,20
MnO	0,03	0,28	0,21
MgO	0,15	4,10	5,65
CaO	0,90	6,40	7,00
Na_2O	4,70	3,30	2,25
K_2O	5,50	2,50	2,10
TiO_2	0,40	5,00	2,15
P_2O_5	0,04	0,38	0,28
H_2O^+	0,60	1,50	2,10
H_2O^-	0,55	0,18	0,28
Totaux	100,67	100,44	100,62

(1) E. Jérémine, *Sur les gabbros et quelques roches associées du Haut Atlas*; Appendice par E. Jérémine et G. Choubert, *Notes et Mémoires Serv. géol. Maroc*, n° 95, Notes VI, 1952, p. 215-236.

(2) M. T. Cichocki et Mme A. Monition (Laboratoire du Ministère de la Production Industrielle et des Mines du Maroc) sont arrivés au même résultat par l'étude des spectres de rayons X des poudres des mêmes roches.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Lumière et germination de* Zygophyllum album *L.* Note de M. **Paul Binet**, présentée par M. Raoul Combes.

Pendant la germination des graines de *Zygophyllum album* L., les cotylédons ne peuvent se dégager des téguments de la graine qu'à la lumière. La durée d'éclairement indispensable est d'autant plus petite que les germinations sont plus âgées. Cette durée ne s'annule jamais. Une alternance quotidienne de lumière et d'obscurité permet d'obtenir rapidement de nombreuses germinations dégagées des téguments.

Les expériences décrites ci-dessous portent sur des graines de *Zygophyllum album* L. récoltées en septembre 1955, près de Béni-Abbès (Sud Oranais). Ces graines ont été recueillies dans des capsules en voie de déhiscence. Chaque lot mis en expérience comporte 50 graines.

Germination de Zygophyllum album *L. à l'obscurité.* — 1. Dans l'eau, à 20°. Après être demeurées 5 jours dans l'eau, 80 % des graines ont leurs téguments entrouverts, laissant poindre à l'extérieur la jeune racine et

la base de l'hypocotyle. Les jours suivants ces deux organes s'allongent. Au 25e jour, la racine et l'hypocotyle atteignent respectivement 50 et 5 mm de longueur. Les cotylédons sont toujours enfermés dans les téguments de la graine. Par la suite les germinations se putréfient.

2. Sur papier filtre humide, à 20°. Après un séjour de 24 h dans l'eau, les graines sont placées sur du papier filtre humide, dans des boîtes de Pétri. Les germinations obtenues (60 % des graines) sont comparables à celles observées dans l'eau : leur racine et leur hypocotyle s'allongent hors des téguments tandis que les cotylédons ne s'en dégagent pas. Si l'expérience se poursuit, l'hypocotyle se dessèche peu à peu et les plantules meurent.

Ainsi, *à l'obscurité, les cotylédons des germinations de* Zygophyllum album *ne se dégagent pas des téguments de la graine.*

Étant donnés les résultats un peu meilleurs obtenus dans l'eau, les expériences suivantes portent sur des graines plongées dans de l'eau, à 20°.

Germination sous l'action de la lumière continue après séjour à l'obscurité. — Des graines restent dans l'eau, à 20°, à l'obscurité pendant 7 jours. A ce moment les germinations obtenues présentent une racine de 13 mm de longueur et un hypocotyle de 2 mm. Les cotylédons sont toujours enfermés dans les téguments. Ces germinations sont alors placées en lumière continue. Deux jours plus tard, 93 % des plantules ont leurs cotylédons dégagés des téguments de la graine.

Le passage des germinations à la lumière permet donc un rapide dégagement des cotylédons.

Germination sous l'action de la lumière continue appliquée à des âges différents. — Première expérience : on fait passer en lumière continue, des germinations obtenues à l'obscurité, lorsqu'elles sont âgées de 7, 8, 10 ou 11 jours, et on note le nombre d'heures d'éclairement nécessaires pour observer le dégagement des cotylédons de 50 % des plantules. Cette durée d'éclairement est de 35 h pour les germinations âgées de 7 jours, de 30 h pour celles âgées de 8 jours, de 18 h pour celles âgées de 10 jours, de 12 h enfin pour celles âgées de 11 jours.

Deuxième expérience : on fait passer en lumière continue, des germinations obtenues à l'obscurité, lorsqu'elles présentent une racine longue de 5 mm au plus, de 10 à 15 mm, de 20 mm ou de 50 mm. Cette fois encore on trouve que *la lumière est d'autant plus rapidement efficace en ce qui concerne le dégagement des cotylédons, qu'on a placé à la lumière des germinations plus développées.*

Germination comparée à la lumière continue et à la lumière discontinue. — Trois lots de graines sont mis en expérience dans de l'eau à 20°. Le premier

lot reste constamment à l'obscurité (lot témoin). Le deuxième lot reste constamment à la lumière. Le troisième lot est soumis chaque jour, à 8 h de lumière et 16 h d'obscurité.

— Si l'on considère comme germée toute graine qui présente au moins l'extrémité de la racine sortant des téguments, on note que c'est à l'obscurité que le pourcentage de germination est le meilleur et le plus rapidement obtenu, et en lumière continue qu'il est le moins bon et le plus lent à s'établir à sa valeur maximum.

— Si l'on considère le nombre de germinations ayant leurs cotylédons déployés, on peut remarquer qu'à l'obscurité ce nombre est toujours nul. En lumière discontinue toutes les germinations déploient leurs cotylédons. En lumière continue, 77 % seulement des germinations donnent des jeunes plantes complètement libres. De plus en lumière discontinue, le déploiement des cotylédons commence 2 jours plus tôt qu'en lumière continue.

Donc les conditions les plus favorables pour obtenir un taux élevé de germination et des plantes complètement dégagées des téguments se trouvent réalisées lorsque les graines sont soumises à une alternance de lumière et d'obscurité.

De cet ensemble d'expériences relatives à des graines de *Zygophyllum album* L. récoltées en septembre dans la région de Béni-Abbès nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1. Dans les conditions de nos expériences (germinations dans l'eau ou sur papier filtre humide, à 20°), la lumière est indispensable pour que les cotylédons se dégagent des téguments de la graine.

2. Lorsqu'une graine a commencé à germer à l'obscurité et qu'elle est mise à la lumière, le dégagement des cotylédons est obtenu d'autant plus rapidement que la germination est plus âgée (ou plus développée). Tout se passe comme si les réactions qui mènent à la libération des cotylédons pouvaient commencer à se faire lentement à l'obscurité mais exigeaient la lumière pour s'achever.

3. Si la lumière est indispensable à la bonne réalisation de la germination, l'obscurité n'en est pas moins un facteur important comme le prouvent les expériences faites en lumière discontinue et en lumière continue.

En résumé, chez les plantules de *Zygophyllum album* L., dans les conditions de nos expériences, on peut dire que le déploiement des cotylédons est sous la dépendance de trois types de réactions : des réactions rapides à l'obscurité, plus lentes à la lumière; des réactions rapides à la lumière, plus lentes à l'obscurité; enfin des réactions qui ne peuvent avoir lieu qu'à la lumière.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de l'intensité lumineuse sur les corrélations entre épicotyle et bourgeons cotylédonaires chez le Pois.* Note de M[lle] **Monique Rémy**, présentée par M. Raoul Combes.

Le sens des corrélations entre l'épicotyle et les rameaux cotylédonaires, chez le Pois, est déterminé par l'intensité de l'éclairement. Des expériences réalisées dans des chambres conditionnées à éclairage artificiel montrent que le pouvoir inhibiteur des bourgeons cotylédonaires apparaît brusquement à partir de 2 000 lux environ. Au-dessous, la dominance de l'épicotyle reste totale.

Dans une Note précédente (1) j'ai montré que, chez le Pois, les corrélations entre l'épicotyle et les pousses cotylédonaires sont surbordonnées aux conditions de culture : à l'obscurité ou à la lumière du laboratoire, l'épicotyle inhibe la croissance des cotylédonaires quelles que soient leurs dimensions respectives; à la lumière solaire directe, au contraire, le cotylédonaire devient inhibiteur à condition de posséder une surface foliaire suffisante.

Cependant ces expériences à caractère préliminaire sont difficilement comparables entre elles par suite de la différence des conditions de milieu. Elles ont donc été renouvelées dans des chambres conditionnées (température : 20° ± 1, humidité 74 à 82 %) éclairées artificiellement, 16 h par jour, par des tubes « blanc de luxe » de type commercial. Les intensités de la lumière, mesurées au niveau des plantules, ont varié de 0 à 4 300 lux.

Comme précédemment (1), les cultures ont été faites sur eau avec *Pisum sativum* var. Express à longues cosses, et l'inhibition mécanique temporaire de l'épicotyle provoquant le développement des pousses cotylédonaires a été réalisée par plâtrage.

Le tableau suivant et la courbe ci-après expriment une série de résultats :

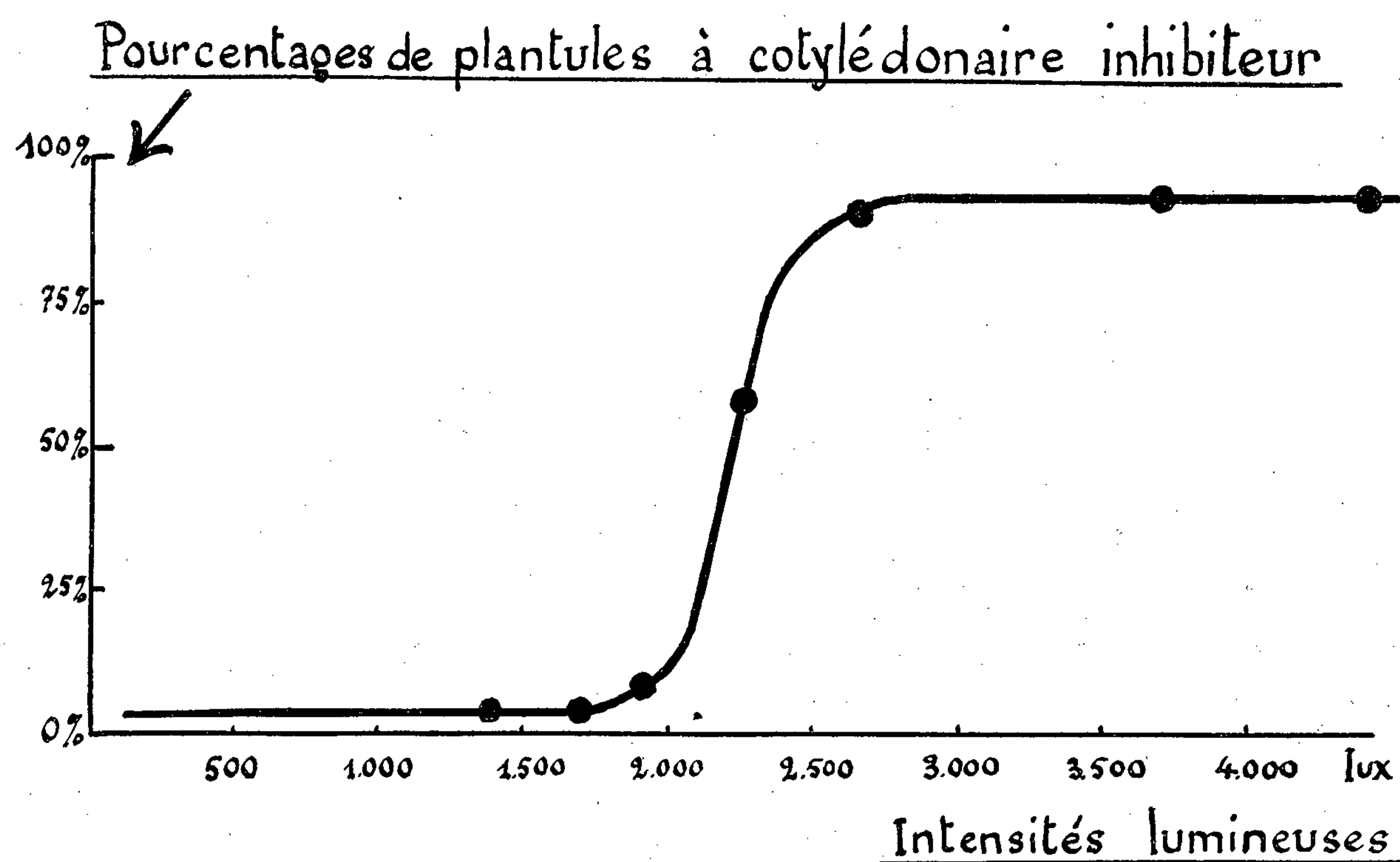
Intensités lumineuses (au niveau des plantules).		Nombre de plantules observées.	Nombre de plantules avec la pousse cotylédonaire inhibitrice.	Nombre de plantules avec l'épicotyle inhibiteur.
Lumière solaire directe		149	143	6
Culture en chambre conditionnée.	4 300 lux	37	34	3
	3 600 »	66	63	3
	2 600 »	53	47	6
	2 200 »	78	49	29
	1 900 »	52	5	47
	1 700 »	71	0	71
	1 400 »	90	0	90
Obscurité totale		146	12	134

Nous voyons donc que :

1° Le sens des corrélations entre l'épicotyle et les pousses cotylédonaires est soumis à l'intensité de la lumière.

2° Au-dessous de 2 000 lux environ l'épicotyle est inhibiteur, alors qu'il est lui-même inhibé par les pousses cotylédonaires au-dessus de 2 500 lux environ.

3° La zone de transition entre ces deux types de comportement est étroite (500 lux).



Il est possible d'obtenir à volonté des épicotyles inhibiteurs ou inhibés. Des expériences réalisées dans la zone de transition (entre 2 000 et 2 500 lux) pourront permettre d'aborder l'analyse des facteurs de l'inhibition dans des conditions particulièrement favorables.

(1) *Rev. Cyt. et Biol. vég.*, 15, n° 4, 1954, p. 306.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude cytologique du lait de coco au cours du développement de la noix.* Note (*) de M. **Pierre Henry**, présentée par M. Raoul Combes.

Le lait de coco est le siège d'une évolution cytologique remarquable au cours du très long développement de la noix. En plus des images habituelles de formation de l'albumen à partir d'un liquide syncitial, on observe des éléments filamenteux qui correspondent aux chromonémas déroulés de certains noyaux en voie de dégénérescence.

Le lait de coco suscite un vif intérêt en raison de sa richesse en facteurs de croissance. D'autre part, V. M. Cutter, J. Katherine Wilson et

G. R. Dube [4] ont montré que le coprah en voie de formation peut être une source importante de noyaux libres, vivants, utilisables pour des recherches physiologiques variées. Cette Note a pour but d'exposer brièvement le résultat de nos premières recherches dans ce domaine.

La noix de coco est un fruit dont la graine atteint un développement inusité : elle comporte, à l'intérieur d'une coque dure, un petit embryon droit, complètement enveloppé dans un albumen abondant tapissant la paroi et entourant une vaste cavité pleine jusqu'à la maturité d'un liquide plus ou moins clair (lait de coco).

L'évolution de cette noix dure environ un an depuis la fécondation jusqu'à la récolte. L'albumen organisé en tissu (coprah) se forme assez tardivement (vers le 9e mois). Son développement est alors très rapide et comporte un stade gélatineux. Tous les auteurs s'accordent à reconnaître que cet albumen organisé trouve son origine dans le liquide initial, le lait, qui remplit alors complètement la cavité de la noix. Comment s'opère cette transformation d'un liquide en un tissu cohérent ?

V. M. Cutter, K. Wilson et G. R. Dube ont montré, les premiers, qu'il existe, en suspension dans le lait, de nombreux noyaux vivants. M. Dutt trouve aussi des noyaux libres après qu'un léger voile d'albumen s'est formé sur les parois de la cavité centrale, parois dont ils se seraient détachés. Elle observe des divisions normales avec formation de fuseaux, mais aucune amitose.

Dans leur dernière publication, V. M. Cutter, K. Wilson et B. Freeman confirment leurs observations antérieures, insistant sur la préexistence de noyaux libres dans le lait et sur leur multiplication amitosique jusque dans les premières phases de l'organisation de l'albumen. Insistant sur la nudité primitive des noyaux, ils formulent l'hypothèse que le lait jeune est un cytoplasme à l'état de sol et qu'une conversion à l'état de gel se produit au voisinage immédiat des noyaux.

Nos observations ont porté exclusivement sur des cocotiers plantés dans la région d'Abidjan (Côte d'Ivoire), et particulièrement dans le domaine de l'Institut d'Adiopodoumé. Les prélèvements de lait ont été effectués au pied de l'arbre, à des stades très divers de l'évolution de la noix, et accompagnés de fixations de parois provenant des mêmes noix. Des fixations de sacs embryonnaires très jeunes ont aussi été faites afin d'observer l'évolution de la noix dans les tout premiers stades qui suivent la fécondation. Le lait a été concentré de diverses manières (centrifugation ménagée à 1750 t/mn; décantation, par filtration sur tamis métalliques à mailles de 30 à 50 μ), et le résidu solide fixé.

Nos observations confirment en partie celles de V. M. Cutter, K. Wilson et B. Freeman. Il existe des noyaux suspendus dans le lait bien avant la première apparition de l'albumen sur les parois de la cavité centrale.

La quantité de noyaux en suspension diminue fortement lorsque cet albumen se forme. Ces noyaux sont de dimensions diverses et les plus volumineux sont le centre de formation de cellules libres.

Les données nouvelles que nous apportons sont les suivantes :

1. Parmi les noyaux subsphériques, on trouve chez les cocotiers examinés, deux types de noyaux que distinguent des différences de dimensions significatives : 10 et 25 μ.

2. Seuls les plus gros deviennent, à un certain stade, le centre de formation de cellules libres et se déposent sur les parois de la cavité centrale, donnant ainsi naissance à l'albumen organisé. Les plus petits disparaissent.

3. Il est difficile de suivre Cutter et ses collaborateurs dans leur hypothèse concernant l'état physique et cytologique du lait. Dès l'origine, les noyaux ne sont pas libres mais inclus dans des masses cytoplasmiques diffuses en suspension dans le lait; ils deviennent, ultérieurement, le centre d'organisation de véritables cellules, formées à partir du cytoplasme diffus. Mais l'on n'observe pas de changement d'état physique de ce cytoplasme au cours de l'évolution du lait; des cellules s'organisent aux dépens des flocons syncytiaux suspendus dans le liquide inerte qu'est le lait.

4. Les gros noyaux proviennent, par divisions successives, du noyau endospermique initial. Les éléments plus petits dérivent peut-être des noyaux de certaines cellules nucellaires digérées au stade quadrinucléé du sac embryonnaire [E. Quisumbing et J. B. Juliano ([2])]; mais la plupart semblent être des noyaux détachés du sac sous l'influence de légers chocs.

5. Un fait qui ne semble pas avoir retenu l'attention des auteurs cités est la présence en suspension dans ce lait, de nombreux éléments chromatiniens plus ou moins étirés, torsadés ou filamenteux, pouvant atteindre jusqu'à 200 μ de long (en général 70 à 80 μ).

Ces éléments chromatiniens sont intensément colorés par la réaction de Feulgen, dans les stades jeunes de la noix. Ils présentent alors, pour la plupart, une tête de 7 à 10 μ de diamètre et un corps constitué le plus souvent d'un écheveau de filaments sinueux. Ils perdent peu à peu de leur chromaticité à mesure qu'ils s'allongent. Ils sont, en fin de compte, très peu colorables et finissent par disparaître à peu près complètement, en même temps que les petits noyaux sphériques, un peu avant le dépôt de l'albumen sur les parois du sac.

Ces filaments proviennent de noyaux de toutes dimensions en voie de dégénérescence. La membrane de ces noyaux disparaît et les chromonémas libérés se déroulent progressivement à partir de la spire initiale. De là vient l'apparence d'une tête et d'un corps que l'on observe au début de la formation de ces éléments. Ils s'allongent ensuite considérablement en même temps qu'ils se déchromatinisent.

Au moment de la formation des cellules libres dans le lait, et peu avant

qu'elles se déposent sur les parois du sac, ces éléments fibrillaires ont disparu, de même que les petits noyaux. Il ne reste plus que des cellules de taille régulière, ressemblant à des lymphocytes.

6. Malgré des recherches minutieuses, il ne nous a pas été possible de retrouver les images que signalent V. M. Cutter, K. Wilson et B. Freeman concernant la multiplication amitotique des cellules et des noyaux. Par contre, nous avons trouvé des images indiscutables de mitoses normales à tous les âges de la noix, même longtemps avant le premier dépôt de cellules endospermiques sur les parois du sac. Sans doute les mitoses sont-elles rapidement inhibées dans le fruit séparé de la plante. Pour les observer, il est donc nécessaire de prélever et de fixer le lait d'une noix immédiatement après l'avoir cueillie.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

([1]) V. M. Cutter, Jr. Katherine S. Wilson et Bessie Freeman, *Amer. J. of Botany*, **42**, 1955, p. 109-115.

([2]) *Bot. Gaz.*, **84**, 1927, p. 279-293.

([3]) Madrinula Dutt, *Nature* (London), **171**, 1953, p. 799-800.

([4]) *Science* (Technical papers), **115**, 1952, p. 58.

([5]) V. M. Cutter et Bessie Freeman, *Nature* (London), **173**, 1954, p. 827-828.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du* l-*sorbose sur la croissance de* Coprinus fimetarius (Fr). Note de M. **Georges Prévost** et Mme **Madeleine Gans**, présentée par M. Robert Courrier.

Le *l*-sorbose inhibe la croissance du champignon en présence de lévulose, de glucose, de mannose, de maltose et de xylose. Cette inhibition est compétitive dans certains cas étudiés.

Les souches haploïdes de *Coprinus fimetarius* (Fr. ex L.) peuvent utiliser comme unique source de carbone un certain nombre de sucres parmi lesquels le *d*-glucose, le lévulose (*d*-fructose), le *d*-mannose, le maltose et de *d*-xylose. D'autres sucres comme le saccharose, le raffinose, le *d*-ribose, le melibiose, le *l*-rhamnose, le *l*-arabinose ne sont pas utilisés de la même manière, mais ils n'affectent pas la croissance du mycelium en présence d'un sucre utilisable. Enfin le *l*-sorbose n'est pas utilisé et empêche la croissance du champignon en présence d'un sucre du type glucose. Un phénomène semblable a été observé sur le champignon *Neurospora* ([1]).

Nous avons étudié les modalités de cette inhibition de la croissance dans le cas de souches de *Coprinus* cultivées sur milieu synthétique ([2]). Les évaluations de croissance sont effectuées sur les cultures en mesurant le diamètre D (en mm) des colonies formées après neuf jours de culture à 24° C et en estimant, au même moment, l'épaisseur *e* (en unités arbi-

traires) du mycelium par une méthode photométrique. Dans les tableaux, nous fournissons les valeurs de l'expression $D^2 \times e/100$ qui, pour une souche déterminée, sont sensiblement proportionnelles aux poids secs des myceliums. Pour la souche *t* 6 *d* dont il sera question ci-dessous, 35 unités sont équivalentes à 1 mg de poids sec.

Nous avons d'abord utilisé des milieux contenant du *l*-sorbose et du lévulose en concentrations variables. Pour un taux de lévulose donné, l'augmentation de la teneur en sorbose diminue la croissance (tableau I). L'effet du sorbose peut être réduit par l'accroissement de la teneur en lévulose; l'inhibition est compétitive ([3]) lorsque la concentration de lévulose est de 10 à 100 fois celle du sorbose.

TABLEAU I.

(Croissances données en $D^2 \times e/100$, moyenne sur six colonies) *Souche t* 6 *d*.

Lévulose	4 %.	2 %.	1 %.	0,5 %.	0,1 %.
Sorbose : 0,01 %	–	–	340	287	48
0,1	335	370	145	40	2,7
0,5	175	–	8	2	0,6
1	52	6	1,5	0,6	0,2
Témoin : 0	415	–	430	425	405

La croissance en présence de glucose est également inhibée par le sorbose. Le caractère compétitif de l'inhibition est bien visible pour des concentrations de glucose allant de 0,3 à 3 fois celles du sorbose (tableau II).

TABLEAU II.

Souche t 6 *d*.

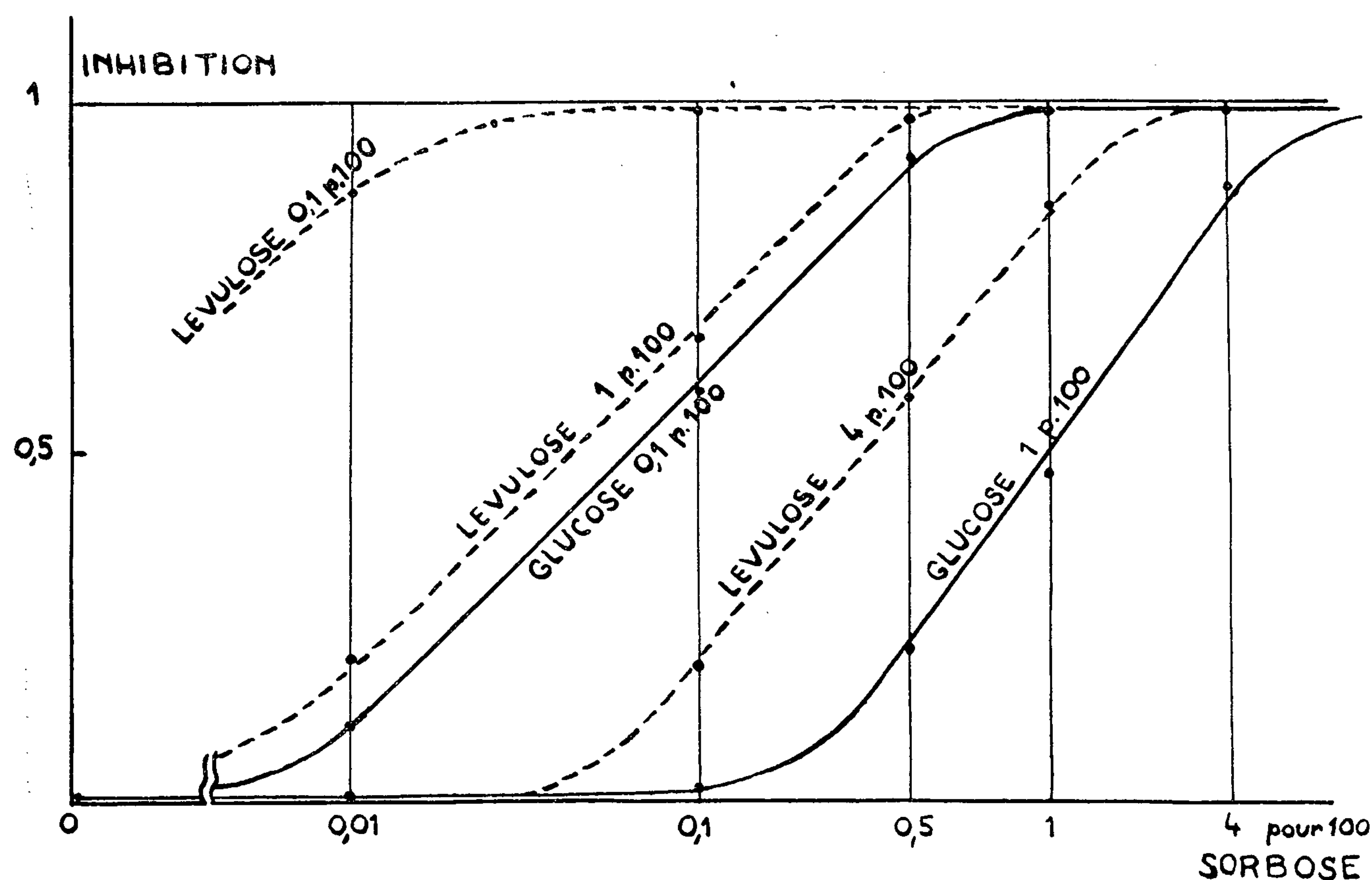
Glucose	1 %.	0,5 %.	0,1 %.	0,08 %.
Sorbose : 0,01 %	500	445	285	–
0,1	505	435	135	120
0,5	390	362	25	–
1	275	215	5	1,6
4	52	3,2	0,6	–
Témoin : 0	510	495	325	275

Les valeurs prises par l'inhibition provoquée par diverses concentrations de sorbose pour des milieux à teneur variable en lévulose et en glucose sont représentées sur le graphique.

L'importance de l'inhibition par le sorbose n'est pas la même pour les diverses souches étudiées; avec les quatre souches haploïdes *a*, *b*, *c*, *d*, issues de la tétrade *t* 6, pour un milieu contenant 0,1 % de sorbose et 1 % de lévulose, elle prend respectivement les valeurs 0,85; 0,51; 0,64; 0,68.

Nous avons, d'autre part, obtenu par irradiation aux rayons ultraviolets

des mutants du champignon beaucoup moins sensibles à l'action du sorbose que les souches étudiées ci-dessus (inhibition de 0,08 pour 0,1 % de sorbose et 1 % de lévulose).



Nous avons observé un effet inhibiteur du sorbose à 1 % (0,055 M) pour des milieux contenant du *d*-mannose 0,055 M, du *d*-xylose 0,055 M, ou du maltose 0,055 M; l'inhibition est de 0,79 avec le mannose, 0,98 avec le xylose et 0,97 avec le maltose. Dans les mêmes conditions, on obtient 0,99 avec le lévulose et 0,45 avec le glucose. Le sorbose inhibe donc moins la croissance mycélienne en présence de glucose qu'en présence de l'un des autres sucres. Ainsi on obseve des valeurs de la croissance mycélienne identiques sur deux milieux contenant par exemple :

1 % de sorbose + 1 % de lévulose et 1 % de sorbose + 0,08 % de glucose, ou 1 % de sorbose + 4 % de lévulose et 1 % de sorbose + 0,3 % de glucose.

Pour caractériser un sucre quant à son comportement vis-à-vis du sorbose, il est possible de déterminer la teneur en glucose permettant, en présence de sorbose, une croissance identique à celle obtenue avec une concentration 0,055 M du sucre étudié (1 % s'il s'agit d'un hexose). On a ainsi obtenu 0,58 % avec le mannose, 0,26 % avec le maltose, 0,17 % avec le xylose et 0,08 % avec le lévulose. L'ordre indiqué par ce critère correspond à celui obtenu en considérant la croissance mycélienne sur des milieux contenant ces différents sucres en absence de sorbose (on trouve en effet comme $D^2 \times e/100$: 520 pour le glucose, 500 pour le man-

nose, 480 pour le maltose, 465 pour le xylose et 420 pour le lévulose aux concentrations de 1 %).

Le rapport constaté entre la capacité d'utilisation des différents sucres et le pouvoir inhibiteur du sorbose suggère que celui-ci agit sur l'un des enzymes catalysant les premiers stades du catabolisme des sucres. Il se pourrait qu'il s'agisse d'un enzyme voisin de l'hexokinase des levures pour laquelle glucose, mannose et lévulose ont des « affinités » décroissantes et dont l'action est inhibée compétitivement par le sorbose monophosphate.

Signalons en terminant que le sorbitol ne possède pas d'action inhibitrice comparable à celle du sorbose.

(1) E. L. Tatum et al., *Science*, **109**, 1949, p. 509.

(2) Milieu de base : eau, 900 cm^3; bacto-agar Difco, 14 g; SO_4Mg, 0,1 g; PO_4HNa_2, 2,15 g; PO_4H_2K, 1,91 g; $SO_4(NH_4)_2$, 0,4 g. Oligoéléments : SO_4Ca, 0,5 mg; BO_3H_3, 0,5 mg; SO_4Cu, $5H_2O$, 0,04 mg; IK, 0,1 mg; $MnSO_4$, H_2O, 0,4 mg; MoO_4Na_2, 0,2 mg; $ZnSO_4$, $7H_2O$, 0,4 mg; $FeCl_3$, 0,2 mg. Substances de croissance (stérilisées par filtration) : inositol, 2 mg; pyridoxine, 0,4 mg; thiamine, 0,8 mg; biotine, 0,002 mg; acide paramino-benzoïque, 0,2 mg; acide nicotinique, 0, 4 mg; panthothénate de Ca, 0,4 mg. Le milieu de base est additionné à chaud de solutions sucrées (100 cm^3 pour 900 cm^3 de milieu). Le milieu de base et les solutions sucrées sont stérilisés séparément à 110°C pendant 40 mn.

(3) *Cf.* H. A. Krebs et W. A. Johnson, *Tabul. biol. Berl.*, **19**, 1948, part **3**, p. 208.

PHYSIOLOGIE. — *Sur la transformation des glucides en lipides au cours de l'absorption intestinale chez le Lapin.* Note de MM. **Théophile Cahn** et **Jacques Houget**, présentée par M. Robert Courrier.

Nos mesures d'échanges respiratoires nous ont fait supposer une transformation importante des glucides alimentaires en lipides au cours de l'absorption digestive. L'analyse chimique vérifie l'existence de ce processus et montre que l'intestin grêle est un des territoires où il s'effectue.

L'étude des échanges respiratoires des Lapins nourris nous a montré que l'ingestion alimentaire, même si elle est insuffisante pour couvrir les dépenses, amène une augmentation importante de la production de chaleur et une élévation marquée du quotient respiratoire qui prend des valeurs dépassant largement le quotient de combustion des aliments (1). Ces deux modifications métaboliques se maintiennent pendant quelques heures après le début des repas et nous les avons attribuées à une transformation des aliments ingérés et plus spécialement à une conversion rapide en lipides des glucides, constituants majeurs de la ration de nos animaux. L'apparition précoce d'une surproduction de chaleur laissait supposer que ce processus de transformation devait se produire déjà au cours de l'absorption intestinale. Aussi n'avons-nous pas été surpris de constater

que l'intestin grêle de Lapins sacrifiés 3 à 5 h après le début de leur repas montrait des chylifères lactescents très abondants, justement au moment où les échanges et le quotient respiratoire atteignent leurs valeurs les plus élevées ([2]).

Nous apportons ici les résultats de l'analyse chimique de l'intestin grêle prélevé à différents moments après le début des repas de façon à démontrer la réalité de la transformation des glucides en lipides au cours de l'absorption intestinale. Les expériences ont été faites sur des Lapins de race pure (ZOO) dont nous poursuivons l'élevage depuis près de 10 ans au laboratoire. Dans la semaine précédant l'expérience les animaux recevaient des quantités déterminées de nourriture ne renfermant que 1,22 % d'acides gras (avoine, choux et luzerne sèche) toujours à l'heure habituelle où le repas leur est donné (11 h). Ils ont été sacrifiés à des temps variables après le début du repas, et l'on note les quantités de nourriture ingérée. L'intestin grêle est prélevé en totalité avec tout son contenu en le séparant très soigneusement du mésentère qui contient le long des vaisseaux sanguins de grandes quantités de tissu adipeux.

Les résultats rassemblés dans les tableaux sont exprimés par kilogramme de poids vif ce qui permet une comparaison plus facile des divers animaux.

Une première série de déterminations a été faite chez des animaux de plus d'un an pesant de 3,7 à 5 kg ayant ingéré des rations assez analogues et sacrifiés de 1 h à 5 jours après le début du dernier repas. Les résultats sont rapportés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Variations des quantités absolues (par kilogramme animal) des constituants de l'intestin en fonction de la durée écoulée depuis le dernier repas.

Poids de l'animal (kg).	Calories ingérées.	Temps écoulé depuis dernier repas (h).	Glycogène (mg).	Glucose (mg).	Acides gras (mg).	Phosphore lipidique (mg).
4,99	200	1	158	114	319	10,8
4,78	450	4 3/4	162	167	420	12,6
4,64	485	5	246	162	545	15,3
4,54	510	5	298	360	417	10,5
4,72	345	7	101	49	255	10,5
4,30	480	24	113	7	–	9,7
4,74	500	24	166	7	234	12,8
3,85	–	48	–	–	288	12,2
3,73	–	5 jours	–	–	228	9,75

On voit que les quantités d'acides gras de l'intestin grêle présentent une variation cyclique au cours du nyctémère, qu'elles sont les plus faibles 24 h après le dernier repas, qu'elles restent à ce niveau après un

jeûne prolongé, qu'elles augmentent très rapidement dans les heures qui suivent la prise de nourriture et qu'elles sont maximales environ 5 h après le début de l'alimentation, époque où le surcroît de production de chaleur se manifeste avec intensité. Les variations du phosphore lipidique sont analogues, mais moins régulières. On remarquera que les fortes teneurs en acides gras se rencontrent chez les animaux où les teneurs en glycogène et en glucose intestinal sont aussi les plus fortes.

Nos expériences antérieures sur les échanges nous ayant montré que la surproduction de chaleur post-alimentaire était particulièrement marquée chez les animaux jeunes de poids inférieur à 2,5 kg et qu'elle augmentait assez régulièrement avec l'importance de la nourriture ingérée, nous avons dans une seconde série d'expériences sacrifié de tels animaux 5 h après le début du dernier repas dont nous avons fait varier l'importance. Ces résultats rapportés dans le tableau II, montrent que la quantité d'acides gras de l'intestin augmente avec la quantité de nourriture ingérée. Les phospholipides ne montrent pas de variations parallèles. Ici aussi on remarquera que les plus fortes valeurs d'acides gras s'accompagnent des plus fortes valeurs en glycogène et glucose intestinal ([3]).

TABLEAU II.

Variations des qaantités absolues (par kilogramme-animal) des constituants de l'intestin grêle en fonction de l'importance du dernier repas.

Poids de l'animal (kg).	Calories ingérées.	Temps écoulé depuis dernier repas (h).	Glycogène (mg).	Glucose (mg).	Acide gras (mg).	Phosphore lipidique (mg).
2,43	50	5	60	34	465	22,4
2,54	150	5	85	19	516	20,4
2,47	350	5	184	186	643	23,5
2,34	300	29	55	11	416	17,7
2,36	300	29	122	13	468	22,1

Les résultats de nos deux séries d'expériences apportent donc la preuve directe que lors de la résorption il se produit dans l'intestin grêle une transformation des glucides en graisses menant à des phospholipides et surtout à des glycérides. Les données que nous apportons sont d'autant plus significatives que les lipides quittent rapidement l'intestin par la voie lymphatique.

Ainsi donc parmi les territoires de l'organisme où se déroule la transformation des sucres en graisses (foie, tissu adipeux) il faut compter aussi l'intestin grêle.

([1]) T. CAHN et J. HOUGET, *Arch. des Sciences physiol.*, 9, 1955, p. 141.

([2]) T. CAHN et J. HOUGET, *J. Physiol.*, 48, 1956, p. 427.

([3]) La comparaison des valeurs rapportées dans les deux tableaux montre que les quantités de matériaux que contient l'intestin grêle varient beaucoup avec l'âge des animaux; elles sont fortement supérieures chez les animaux jeunes (particulièrement pour les acides gras et les phospholipides).

PHYSIOLOGIE. — *Répercussions de la réserpine sur la gestation chez la Ratte.* Note de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

La réserpine perturbe la gestation chez la Ratte. Le pourcentage d'avortements est fonction de la date d'institution du traitement. Toutes les rattes traitées à partir du 1er jour de la gestation avortent; lorsque le traitement est institué le 3e ou le 6e jour, la gestation se poursuit dans 40 à 50 % des cas. L'influence de la réserpine sur le système hypophyso-génital est discutée.

La réserpine, alcaloïde isolé à partir du *Rauwolfia serpentina*, perturbe l'équilibre hypophysogénital de la Ratte. Après 4 jours de traitement des doses quotidiennes de 25 μg pour 100 g d'animal suppriment l'œstrus et déterminent des changements régressifs de l'ovaire et de l'utérus ([1]). Ceux-ci se traduisent par l'atrésie des follicules mûrs, l'involution accélérée des corps jaunes et un défaut d'imprégnation folliculino-progestéronique de l'utérus ([2]); simultanément on constate d'importantes modifications structurales de l'antéhypophyse.

Dans cette Note nous exposons l'action de la réserpine sur la nidation et la gestation. Nos observations portent sur trois groupes de rattes d'un poids moyen de 180-200 g, traitées par la réserpine à la dose quotidienne de 50 μg.

Après accouplement, vérifié par frottis vaginal, le premier groupe a été traité du 1er au 10e jour de la gestation, le deuxième du 3e au 12e jour et le troisième du 6e au 12e jour. Chaque groupe comprenait huit animaux. L'évolution de la gestation a été suivie par des frottis quotidiens et dans certains cas des laparotomies exploratrices ont été faites.

Les rattes du premier groupe, traitées dès le lendemain de l'accouplement, ont toutes avorté et leur état général a fortement décliné à partir de la sixième injection. Parmi les animaux du deuxième groupe, six ont avorté entre le 10e et le 15e jour. Deux ont mis bas. Les nouveau-nés, au nombre de six dans chaque portée, sont d'aspect et de poids normaux. Une mère n'a pas de lait, l'autre élève ses petits qui se développent aussi bien que des ratons de mères témoins. Dans le troisième groupe, traité à partir du 6e jour, quatre rattes avortent et présentent des hémorragies rétroplacentaires, deux sont sacrifiées au 20e jour de la gestation en vue de l'étude des fœtus qui s'avèrent tous normaux; les deux dernières femelles mettent bas, les nouveau-nés sont de poids normal. Une partie

de la progéniture est malheureusement dévorée par les mères mais les survivants ne présentent aucun trouble dans leur développement somatique ou sexuel. Nous n'avons constaté ni dissociation fœto-placentaire ni anomalies fœtales comme l'avaient observé R. Courrier et A. Jost ([3]) en réalisant une déficience progestéronique chez la Lapine.

Il est intéressant de signaler que l'état général des animaux paraît très étroitement lié à l'ovo-implantation et au développement du placenta. Tandis que les animaux qui avortent au cours de la première moitié de la gestation présentent un mauvais état général, les rattes dont la gestation se prolonge au-delà du 14e jour ne perdent pas de poids et leurs réserves adipeuses restent abondantes.

Ces faits rappellent la différence de réaction à l'égard de l'hypophysectomie de la Ratte non gestante et de la Ratte gestante : cette dernière ne maigrit pas après hypophysectomie alors que la femelle non gravide perd 20 à 30 % de son poids au cours des 15 jours qui suivent l'opération.

Il est probable que dans les deux cas, hypophysectomie ou traitement par la réserpine, la différence de comportement entre la femelle gestante et non gestante est liée à l'intervention des sécrétions placentaires. Cette intervention explique peut-être aussi les faits rapportés ici, c'est-à-dire la différence d'évolution de la gestation selon que l'action de la réserpine se manifeste avant ou après l'ovo-implantation. Car si l'on tient compte du fait que l'action de la réserpine ne se manifeste qu'après 4 à 5 jours de traitement, on peut admettre que les conditions hormonales rencontrées par l'œuf sont différentes selon qu'il s'agit d'animaux traités dès l'accouplement ou seulement à partir des 3e ou 6e jour de la gestation. Dans le premier cas la déficience ovarienne déjà manifeste lors de l'implantation est incompatible avec la gestation, mais lorsque le déséquilibre hypophyso-ovarien n'apparaît qu'au 8e ou 10e jour de la gestation comme cela doit se produire pour les rattes des deux autres groupes, les sécrétions trophoblastiques s'avèrent capables chez certains animaux de suppléer aux hormones ovariennes et de créer un nouvel équilibre compatible avec la poursuite de la gestation.

Nous pensons d'ailleurs que la réserpine n'inhibe pas la sécrétion d'une gonadotrophine mais provoque plutôt un déséquilibre entre le taux de libération des gonadotrophines. Cette interprétation est suggérée par les modifications du lobe antérieur de l'hypophyse de la Ratte intacte traitée par la réserpine. L'antéhypophyse de cette dernière présente en effet un virage basophile très accentué, caractérisé par l'augmentation du nombre des petites et des moyennes cellules basophiles. Très intensément colorées en raison de leur richesse en granulation ces cellules occupent surtout les zones périphériques du lobe glandulaire de l'hypophyse. Les grosses cellules basophiles à cytoplasme plus clair situées au centre

de la glande et immédiatement au contact du lobe intermédiaire, sont au contraire rares.

Le changement des rapports numériques entre ces deux catégories de cellules basophiles, auxquelles on attribue l'élaboration des gonadotrophines distinctes [D. H. Purves et W. E. Griesbach [4]] reflète plutôt un déséquilibre quantitatif dans l'élaboration des gonadotrophines qu'une inhibition globale de l'une d'elles. Toutefois la nature exacte de ce déséquilibre n'a pas encore pu être précisée et ce problème fera l'objet d'une étude ultérieure.

(1) L. Mercier-Parot et H. Tuchmann-Duplessis, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1935.
(2) H. Tuchmann-Duplessis et L. Mercier-Parot, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1233.
(3) *C. R. Soc. Biol.*, **130**, 1939, p. 726.
(4) *Endocrinology*, **56**, 1955, p. 374.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'existence, dans la moelle épinière, de voies nerveuses distinctes pour la commande du frisson.* Note (*) de MM. **Joseph Chatonnet** et **Maurice Tanche**, présentée par M. Léon Binet.

Les observations de Uprus [1], Hyndman [2], pratiquées chez l'Homme à la suite de sections partielles de la moelle ont déjà montré, pour le frisson thermique, la possibilité d'une commande centrale distincte de celle de la motricité volontaire.

Nous avons précédemment [3] indiqué qu'on pouvait produire expérimentalement chez le Chien une telle dissociation.

On a pratiqué, chez six chiens, après trépanation du rachis, une cordotomie portant sur la portion toute antérieure de la moelle en C_6, C_7 ou en D_2. L'opération est suivie d'une paralysie presque totale qui rétrocède en 15 jours à 3 semaines. Au bout de ce temps, l'animal récupère une motricité volontaire et automatique presque normale. Seule subsiste une démarche un peu particulière (pattes écartées) et une diminution du tonus de soutien. Les animaux ont été sacrifiés respectivement au bout de 2, 2, 3, 3, 7, 18 mois. L'examen histologique des segments de moelle sous-jacents à la section montre une dégénérescence affectant une aire bordant le sillon antérieur et les cordons antérieurs sur une profondeur de 1 mm environ.

Avant l'opération, puis à la suite de celle-ci après un délai d'un mois, on pratique l'enregistrement électromyographique de l'activité musculaire dans la partie antérieure du corps (au-dessus de la section) et dans la partie postérieure (au-dessous de la section), au moyen d'électrodes fixées dans les muscles, l'animal étant placé soit au chaud, soit dans une ambiance froide (— 10° C).

On constate de façon très constante que le frisson thermique, qui est

généralisé à l'ensemble de la musculature chez l'animal normal soumis à des froids intenses, se limite, à la suite de l'opération, à la partie du corps située au-dessus de la section. Au-dessous d'elle, on ne peut déceler, ni à la vue, ni à la palpation, ni par électromyographie, aucune activité du type frisson, et cela, pendant des mois, malgré l'existence d'une motricité volontaire manifeste et l'absence d'atrophie musculaire caractérisée. La production thermique mesurée par les échanges respiratoires en confinement reste très augmentée par le froid malgré l'absence de frisson, mais l'agitation motrice suffit à expliquer cette persistance.

Cette disparition d'une modalité particulière de l'activité motrice ne peut s'expliquer par l'interruption de voies afférentes nécessaires à sa manifestation, étant donné le siège de la section. La sensibilité thermique au froid elle-même n'est pas supprimée comme nous avons pu le constater. Parmi les voies descendantes, on ne peut incriminer l'atteinte que des voies tecto, réticulo ou vestibulo-spinales. L'origine des voies motrices nécessaires à la manifestation du frisson est située certainement au-dessus de la moelle [C. S. Sherrington (4), Hermann (5)] et au-dessous du mésencéphale [Keller (6), S. Dworkin (7)]. L'association de fonctionnement avec le centre inspiratoire plaide en faveur d'une origine bulbaire.

Conclusions. — Une section ménagée des cordons antérieurs de la moelle supprime, chez le Chien, le frisson thermique malgré la persistance des autres types de motricité. L'interruption élective des voies bulbo-spinales explique sans doute une telle dissociation.

(*) Séance du 18 juin 1956.

(1) V. Uprus, G. B. Gaylor et E. A. Carmichael, *Brain*, 58, 1935, p. 220-282.

(2) O. R. Hyndman et J. Wolkin, *Arch. Neurol. and Psychiatry*, 50, 1943, p. 129-148.

(3) J. Chatonnet, *Arch. Sc. Physiol.*, 9, 1955, p. 103-111.

(4) *J. Physiol.* (London), 58, 1924, p. 405.

(5) H. Hermann et G. Morin, *Arch. Internat. Physiol.*, 38, 1934, p. 389.

(6) A. D. Keller et W. K. Hare, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 29, 1932, p. 1067.

(7) *Amer. J. Physiol.*, 93, 1930, p. 227.

PHYSIOLOGIE. — *Recherches sur l'antagonisme entre les sécrétions antidiurétique et corticosurrénales chez le Chien; étude d'animaux surrénalectomisés à faisceau supra-optico-hypophysaire sectionné.* Note (*) de MM. **Antoine Baïsset, Paul Montastruc** et **Louis-Camille Soula**, présentée par M. Léon Binet.

Le contraste entre l'effet diurétique des extraits corticosurrénaux et l'effet antidiurétique de l'hormone post-hypophysaire a conduit Silvette, Britton et Corey (1938-1941) à émettre l'hypothèse d'un antagonisme d'action de ces deux groupes d'hormones sur la réabsorption de l'eau

par le tube rénal. Celle-ci fut bientôt étendue par ces mêmes auteurs à la réabsorption tubulaire des électrolytes, car la désoxycorticostérone réduit l'excrétion du sodium tandis que la pitressine l'augmente.

De nombreux travaux expérimentaux effectués sur des espèces animales très diverses permettent d'envisager l'existence entre ces groupes d'hormones d'un véritable antagonisme s'exerçant au niveau des tubes rénaux; les résultats établissent que :

— les hormones du cortex surrénal réduisent la réabsorption de l'eau et favorisent la diurèse aqueuse;

— l'hormone antidiurétique inhibe la réabsorption du sodium et accroît l'excrétion sodique.

En outre, les extraits corticosurrénaux favorisent l'inactivation enzymatique de l'hormone antidiurétique par le foie; ce fait constitue une autre modalité de l'antagonisme entre post-hypophyse et cortex surrénal.

Les auteurs rapportent les résultats globaux d'expériences pratiquées sur le Chien fournissant des arguments indirects en faveur de cet antagonisme endocrinien. Ils ont étudié :

— des animaux en état de diabète insipide par section du faisceau supra-optico-hypophysaire;

— des animaux privés de leurs glandes surrénales;

— des animaux ayant successivement subi la surrénalectomie totale et la section du tract supra-optico-hypophysaire, ou ces deux interventions dans l'ordre inverse; ces sujets étaient donc privés à la fois d'hormones antidiurétique et corticosurrénale.

Ils ont pu constater sur l'animal en état de diabète insipide et sur l'animal privé de capsules surrénales :

— la participation au syndrome expérimental de déficit, du système endocrinien antagoniste demeuré intact;

— l'amélioration éventuelle du syndrome expérimental de déficit par la suppression secondaire du système endocrinien antagoniste.

Leurs recherches expérimentales ont abouti aux résultats suivants :

1° Le diabète insipide expérimental s'accompagne d'une hyperactivité du cortex surrénal démontrée par le dosage des 17 cétostéroïdes urinaires et confirmée par l'examen histologique des glandes surrénales : celui-ci a révélé des signes d'hyperfonctionnement particulièrement nets au niveau de la zone glomérulée qui sécréterait les minéralo-corticoïdes. Le cortex surrénal participe donc à l'établissement des signes du diabète insipide expérimental; l'hypernatrémie notamment paraît liée aux effets de la sécrétion excessive du cortex surrénal.

2° L'insuffisance surrénale expérimentale s'accompagne d'une exagération de la sécrétion d'hormone antidiurétique révélée par le dosage de cette hormone dans le sang. Cet excès paraît en partie responsable de

l'oligurie et du retard de l'élimination de l'eau ingérée, constatés chez l'animal surrénalectomisé.

3° Enfin l'ablation de capsules surrénales chez les animaux en état de diabète insipide améliore le diabète insipide, tandis que la section du faisceau supra-optico-hypophysaire chez les sujets surrénalectomisés atténue les signes de l'insuffisance surrénale, corrigeant en particulier l'hyponatrémie.

Onze animaux ainsi privés des deux systèmes antagonistes ont présenté peu de signes en rapport avec la suppression de l'une ou de l'autre des deux sécrétions. Leur sensibilité aux hormones antidiurétique et cortico-surrénales était accrue et leur survie assurée par des doses très faibles de désoxycorticostérone. Alors que, dans nos conditions expérimentales, 50 mg de désoxycorticostérone par mois sont nécessaires à la survie des animaux simplement surrénalectomisés, 25 mg suffisent aux sujets surrénalectomisés à tract supra-optico-hypophysaire sectionné.

Bien plus, quatre de ceux-ci ont été conservés en parfaite santé durant quatre mois sans la moindre administration de substance corticoïde. Mais l'équilibre apparent ainsi réalisé était précaire et devenait insuffisant pour compenser toute perturbation importante du métabolisme hydro-minéral, telle qu'un apport sodique excessif. Ainsi l'injection d'hyposulfite de sodium, l'administration d'une solution hypertonique de chlorure de sodium ont-elles provoqué la mort de deux de ces sujets.

Les deux autres animaux, morts à quelques jours d'intervalle, n'ont pas survécu aux plus fortes chaleurs de l'été. Il est vraisemblable que, dans ces deux derniers cas, en l'absence des facteurs hormonaux essentiels de la régulation de l'équilibre hydrique et ionique, l'organisme n'a pu corriger les perturbations du métabolisme hydro-minéral consécutives à l'exercice des processus thermo-régulateurs.

(*) Séance du 18 juin 1956.

PHYSIOLOGIE. — *Variations de la teneur en protides et en principaux composés lipidiques du plasma sanguin du Lapin au cours de la vie.* Note (*) de M. **Josef Hrachovec**, présentée par M. Léon Binet.

La teneur en protides totaux pour 100 g de plasma sanguin augmente, chez le Lapin, dès le stade embryonnaire jusqu'à l'âge adulte, puis diminue légèrement. Les composés lipidiques (phosphatides, cholestérol libre et estérifié, acides gras et insaponifiable X) augmentent jusqu'à un maximum qui se situe une à quatre semaines après la naissance; ils diminuent ensuite pour atteindre les valeurs de l'âge adulte.

Ayant étudié les variations de la composition chimique des divers organes et tissus du Lapin au cours de la croissance embryonnaire et

postembryonnaire jusqu'à l'âge adulte (3, 4, 5), nous avons été amené à étudier, dans les mêmes conditions et par les mêmes méthodes, leur relations avec les variations simultanées de la composition chimique du plasma sanguin. Nous présentons ici les résultats concernant les teneurs en eau, résidu dégraissé et sec, principaux composés lipidiques et quelques autres constituants du plasma sanguin.

Nos analyses ont porté sur le plasma sanguin de lapins d'âges différents, depuis le 27e jour de la vie embryonnaire jusqu'à l'âge de 500 jours. Le sang a été recueilli sur florure de sodium et centrifugé; le plasma décanté et pesé fut coagulé par l'alcool absolu. Les lipides furent extraits par l'alcool bouillant suivant la méthode de Kumagawa puis repris à chaud, après évaporation de l'alcool, par le benzène anhydre conservé sur sodium; leur teneur fut déterminée par pesée, après évaporation, d'une prise aliquote de la solution benzénique précédente. Après minéralisation nitrozincique d'une autre prise aliquote, le phosphore lipidique fut dosé par molybdomanganimétrie. Après évaporation d'une troisième prise aliquote, les lipides ont été saponifiés pour déterminer les acides gras et les substances insaponifiables. Le cholestérol total fut déterminé sur les substances insaponifiables ainsi obtenues et le cholestérol libre sur une fraction des lipides totaux, par pesée du complexe cholestérol-digitonine. La différence entre les substances insaponifiables et le cholestérol total donne les substances insaponifiables « X. » Le résidu plasmatique dégraissé après Kumagawa fut séché sous vide jusqu'à poids constant et pesé. Après extraction du résidu dégraissé par l'acide trichloracétique à 5 % pour enlever les composés acido-solubles, les protéines qui restent furent lavées à l'alcool absolu pour se débarasser de l'acide trichloracétique, puis séchées à l'étuve jusqu'à poids constant et enfin pesées pour calculer leur participation dans le poids du résidu dégraissé et pour estimer, par différence, celle des substances acido-solubles. Le « soluble-eau » correspond aux substances qui se dissolvent dans l'alcool au cours du Kumagawa, mais qui ne sont pas solubles dans le benzène anhydre; il a été pesé également après dessication à l'étuve et nous a permis, avec les lipides totaux et le résidu dégraissé et sec, de calculer le poids sec total et, par différence, la teneur en eau.

Sur le tableau, on voit que le poids dégraissé et sec augmente d'abord jusqu'à l'âge adulte, puis diminue ensuite légèrement, ce qui est en accord avec de nombreuses observations faites sur divers animaux et sur l'Homme [1]. De ce résidu dégraissé, qui représente la somme des diverses fractions protidiques du plasma, on peut extraire par l'acide trichloracétique à 5 % une fraction non-protéique et non-lipidique (la partie lipidique des lipoprotéines ayant été extraite au Kumagawa) dont la participation au poids du résidu dégraissé est de 27,2 % au 27e jour de la vie embryonnaire et diminue progressivement à mesure que l'animal vieillit, pour ne représenter que 5,7 % du résidu dégraissé au 500e jour après la naissance.

La teneur en lipides totaux, déjà assez élevée dans la vie embryonnaire, augmente après la naissance (1 à 4 semaines) jusqu'à des valeurs six fois plus élevées que celles de l'âge adulte et diminue ensuite jusqu'à l'âge adulte; des variations analogues ont été observées par J. H. Bragdon [2] au cours de son étude sur l'athérosclérose spontanée du Lapin. Par contre,

la teneur en « soluble-eau » (l'ensemble des substances solubles dans l'eau et l'alcool absolu et insolubles dans le benzène anhydre) ne semble pas varier avec l'âge de l'animal. D'autre part, la teneur en eau diminue d'abord rapidement chez les animaux jeunes et plus lentement par la suite.

Age du lapin	27e j. de gestation.	5e j. après la naissance.	15e j.	29e j.	70e j.	160e j.	300e j.	400e j.	500e j.
oids (g)	32	107	199	450	1 265	2 965	3 600	3 970	4 250
oids dégraissé et sec du plasma (g %)	3,09	4,16	4,56	4,94	5,48	5,99	5,90	5,87	5,83
ubstances acido-solubles (%)	27,2	25,6	20,2	16,7	12,6	9,1	7,0	6,2	5,7
pides totaux du plasma (g pour 100 g)	0,655	1,440	1,322	1,107	0,572	0,415	0,244	0,271	0,295
Soluble-eau » du plasma (g pour 100 g)	0,91	0,84	1,01	0,96	0,87	0,86	1,03	0,97	1,09
eneur en eau du plasma (g pour 100 g)	95,34	93,56	93,11	92,99	93,08	92,73	92,83	92,89	92,78
osphore lipidique (mg pour 100 g)	4,88	13,5	11,2	8,7	5,05	3,44	2,95	2,18	2,55
olestérol libre (mg pour 100 g)	29,4	77,5	85,0	82,0	28,6	21,5	15,3	11,9	9,4
olestérol estérifié (mg pour 100 g)	–	–	214,0	210,5	61,4	23,9	6,3	7,6	10,9
ide gras du plasma (mg pour 100 g)	–	–	376	318	123	103	65	73	106
saponifiable X (mg pour 100 g)	–	–	78,0	76,5	45,0	34,1	28,2	22,0	15,9

L'évolution, avec l'âge, de la teneur en lipides totaux du plasma sanguin chez le Lapin peut être rapprochée de l'évolution de ces mêmes lipides dans le foie du même animal ([3]); ceux-ci augmentent d'abord pendant la vie embryonnaire et jusqu'après la naissance, passent ensuite par un maximum de l'ordre de 18 g pour 100 g de foie frais à l'âge de une à deux semaines, se maintiennent encore à un chiffre élevé pendant la période d'allaitement et diminuent enfin jusqu'à atteindre une valeur moyenne de 5 à 7 g pour 100 g à l'âge adulte; comme nous l'avons antérieurement montré ([3]) ces très fortes teneurs en lipides totaux du foie sont dues surtout à des glycérides, dont la proportion en acides gras peut atteindre, dans le foie, jusqu'à 90 % des acides gras totaux.

Sur le même tableau, on voit que, contrairement à ce qui se passe dans le tissu hépatique, tous les principaux constituants lipidiques du plasma participent également aux variations des lipides totaux. Non seulement le phosphore lipidique et le cholestérol libre du plasma varient parallèlement, comme nous l'avions observé dans les organes antérieurement étudiés ([4]), ([5])

mais le cholestérol estérifié, les substances insaponifiables « X » et les acides gras se modifient dans le même sens.

Les variations, avec l'âge, de la teneur du plasma en ces divers constituants sont surtout marquées pendant le développement embryonnaire; elles s'atténuent ensuite au fur et à mesure que l'animal vieillit. Chez l'animal adulte, ces faibles variations se trouvent donc facilement masquées par les autres causes de variations physiologiques. Nous sommes de ce fait amenés à conclure que la teneur du plasma en l'un quelconque de ces composés est incapable, à elle seule, de nous renseigner sur l'âge biologique précis d'un animal.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) L. Binet et F. Bourlière, *Précis de Gérontologie*, Masson et Cie, Paris 1955, p. 554.

(2) *Circulation*, 5, 1952, p. 641-646.

(3) J. Hrachovec, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1774.

(4) *Ibid.* 239, 1954, p. 306.

(5) *Ibid.*, 242, 1956, p. 1071.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Rôle complexe des stimuli lumineux dans le comportement de* Blattella germanica. Note (*) de M. **Michel Goustard**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans un travail antérieur (1), j'ai mis en évidence que, le comportement à la lumière de la Blatte présentait les caractéristiques d'un tropisme négatif : orientation photonégative et vitesse de locomotion croissant proportionnellement au logarithme de l'intensité de la photostimulation. En outre, par suite des modalités de la structure du champ de parcours, les deux déterminismes d'orientation et d'excitation peuvent être dissociés : l'Insecte photonégatif, après avoir présenté une taxie négative, progresse dans un gradient lumineux croissant, selon un type de réaction qui rappelle une clinocinèse. L'objet de cette Note est de préciser le rôle de la lumière dans cette seconde phase du comportement.

Le dispositif expérimental est constitué par une allée droite de 35 cm de long, perpendiculairement à laquelle des éléments rectilignes de 7 cm chacun sont disposés face à face, et à égale distance les uns des autres; l'ensemble est éclairé par une lampe de puissance variable placée à 25 cm au-dessus de l'une des extrémités du parcours de façon à créer un champ lumineux directeur.

La lumière agit sur la Blatte de façons multiples : D'abord en tant que stimulus excitateur; cette excitation mesurée par le nombre total des trajets sur le champ spatial par unité de temps, croît proportionnellement au logarithme de l'intensité lumineuse. Il est intéressant de constater

que la loi de Weber-Fechner s'applique aussi bien aux réactions en sens positif qu'aux réactions en sens négatif. L'excitation est déterminée à raison de 90 % par la lumière incidente, de 10 % par la lumière réfléchie, lorsque l'environnement du champ de parcours est obscur.

En tant que stimulus directeur, la lumière agit sur l'Insecte de façon complexe :

1° pour un type de structure spatiale donné, la réaction d'orientation par rapport à la direction des rayons ne dépend pas de l'intensité lumineuse en valeur absolue, mais de la répartition relative des éclairements en un point donné du champ spatial;

2° dans la réaction de l'Insecte sur le champ spatial, deux phénomènes essentiels ont été mis en évidence (2) : d'une part, une adaptation à la lumière, qui par rapport à la réaction globale, est de 20 %; d'autre part, un ajustement sensori-moteur ou apprentissage. Dans ce second type de phénomène, le rôle de l'abri obscur, que la Blatte retrouve après son parcours est essentiel. L'apprentissage est très rapide si l'abri est placé sous la lampe; il est au contraire très lent si l'abri n'est pas disposé dans la zone de la lampe. L'association de la lampe et de l'abri est un fait primordial dans le déterminisme de l'apprentissage.

Cependant, il n'est pas simple : En effet, si l'on déplace simultanément, au cours des expériences successives la lampe et l'abri, de telle manière que la répartition relative des éclairements sur le champ de parcours ne subisse aucune modification, sauf une inversion de part et d'autre de l'allée droite, l'apprentissage ne se réalise que pour 15 % des sujets; dans 85 % des cas, aucun apprentissage sensori-moteur ne se produit.

Ainsi, la lumière joue à la fois le rôle de stimulus excitateur et celui de stimulus directeur. Ce fait a été mis en évidence chez d'autres organismes, en particulier chez l'Abeille, les Fourmis, le Talitre. Il est remarquable que chez la Blatte, Insecte photonégatif, on retrouve cette double action. Il faut donc admettre que deux processus distincts se manifestent dans la réaction de cet Insecte à la lumière : d'abord une orientation photonégative, puis une dissociation de l'orientation négative et de l'excitation par suite des conditions de l'environnement, enfin la progression dans le gradient lumineux croissant sur laquelle se greffent des processus de conditionnement.

Le type d'apprentissage mis en évidence chez la Blatte est analogue à celui qui a été défini par Tolman et Gleitman (3) comme un « apprentissage de position ». J'ai montré enfin que les sujets se répartissent en deux grands groupes : ce fait indique qu'ils n'utilisent pas tous les mêmes repères sensoriels, dans leur progression sur le champ spatial : cette constatation rejoint celles qui ont été faites par plusieurs auteurs, et particulièrement par Krech (4) sur des animaux d'un niveau zoologique supérieur.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

([1]) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1517.

([2]) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1074.

([3]) *J. Exp. Psychol.*, **39**, 1949, p. 653-659.

([4]) *Univers. of California Public. in Psychol.*, **6**, 1932, p. 27-44 et 45-64.

PHYSIOLOGIE APPLIQUÉE. — *Action hypoglycémiante et antidiabétique du para-aminobenzène-sulfamido-tertiobutyl-thiodiazol.* Note (*) de M. **Auguste Loubatières**, présentée par M. Léon Binet.

De 1942 à 1946, nous avons démontré ([1]) l'action hypoglycémiante et antidiabétique d'un certain nombre de dérivés sulfamidés apparentés au para-aminobenzène-sulfamido-isopropylthiodiazol, substance qui est considérée actuellement dans la littérature scientifique française et étrangère ([2]) comme le chef de file physiologique, pharmacodynamique et médicamenteux d'une nouvelle thérapeutique du diabète sucré humain.

Dès 1944, et en particulier en 1946 dans notre Thèse de Doctorat ès-sciences naturelles, nous avons étudié une vingtaine de ces substances, analysé leur mécanisme d'action physiologique et établi les relations entre structure chimique et activité; le para-aminobenzène-sulfamido-tertiobutyl-thiodiazol nous était apparu, à cette date, au cours de notre expérimentation, comme le plus actif chez l'animal (*loc. cit.*, p. 65).

L'étude de l'effet de ces substances chez l'Homme diabétique s'imposait. Elle a été réalisée en dix mois d'observation sur 85 malades; nous avons utilisé les corps qui nous étaient familiers, en particuliers les dérivés -isipropyl, -isobutyl ([3]) et -tertiobutyl du para-aminobenzène-sulfamido-thiodiazol. Nous avons effectué en outre des essais comparatifs croisés à l'aide d'un dérivé sulfamidé de structure voisine, le N_1-sulfanilyl-N_2-*n*-butyl-urée décrit par certains auteurs ([4]).

La présente Note concerne uniquement les résultats que nous avons obtenus à l'aide du para-aminobenzène-sulfamido-tertiobutyl-thiodiazol : Les doses maximales utilisées ont été les suivantes : en une seule prise « per os » et par jour, 3 ou 2 g le premier jour, 2 g le second, 1 g puis 0,5 g (doses d'entretien) les jours suivants. La cure totale a nécessité en moyenne 10 à 12 g de produit, mais nous avons dans bien des cas poursuivi pendant quelques jours la dose de 0,5 g par jour pour la consolider. Sans entrer dans le détail des résultats qui seront ultérieurement publiés, nous pouvons avancer qu'ils ont été très satisfaisants puisque hyperglycémie, glycosurie et cétonurie ont été très rapidement réduites. Des complications graves, trophiques, vasculaires et cutanées, ont guéri sous traitement sulfamidé, et même des interventions importantes ont pu être réalisées

sans avoir recours à l'insulinothérapie. Nous avons pu compenser jusqu'à 65 unités d'insuline par jour.

Il est remarquable, que, lors de l'utilisation de ce composé, les taux de sulfamidémie se maintiennent très élevés 24 h après l'administration des prises les plus faibles. Aucun cas d'intolérance ou d'altération sanguine n'a été observé.

Le para-aminobenzène-sulfamido-tertiobutyl-thiodiazol apparaît donc comme un sulfamidé retard aussi bien que les autres corps voisins décrits comme tels. L'examen des structures chimiques décrites d'abord par nous-même ou par les auteurs allemands confirme l'idée que nous émettions en 1946 que la structure de la chaîne hydrocarburée fixée sur le noyau thiodiazol ou sur l'urée joue un rôle fondamental dans le mécanisme de l'action hypoglycémiante de ces corps. Nos recherches réduisent donc, au fur et à mesure de leurs progrès, l'opinion prématurément avancée d'une originalité foncière dans le mécanisme d'action, la structure chimique ou même l'activité de certaines substances hypoglycémiantes actuellement utilisées dans le traitement du diabète sucré humain, telles le N-sulfanilyl-N'-butyl-urée ou le N-(4-méthylbenzolsulfonyl)-N'-butyl-urée.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) A. Loubatières, L. Goldstein, J. Métropolitanski et J. Schaap, 43e *Congr. Méd. aliénistes et neurologistes de France*, Montpellier, 28-30 octobre 1942, *C. R.*, Masson et Cie, Paris, p. 415. A. Loubatières, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 766 et 830; *Arch. int. Physiol.*, 54, 1946 p. 174; *Thèse Doct. Sc. naturelles*, Montpellier 1946, no 86, Causse, Graille et Castelneau, Montpellier.

(2) A. Loubatières, *La Presse médicale*, 63, 1955, p. 1701 et 1728; *Thérapie*, 10, 1955, p. 907; *Méd. et Hyg.*, 13, 1955, p. 495; *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1956, (sous presse); F. Bertram, E. Bendfeldt et H. Otto, *Dtsch. med. Wschr.*, 81, 1956, p. 274; H. Maske, *Ibid.*, 81, 1956, p. 823.

(3) A. Loubatières, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1422; *Comm. Soc. Franç. Thérapeutique et Pharmacodynamie*, séance du 20 juin 1956 (sous presse). A. Loubatières, P. Bouyard et C. Fruteau de Laclos, *Montpellier médic.*, 48, 1955, p. 618; *Sem. Hôp. Paris*, (*Ann. Rech. Médic.*), 32, 1956, RM 47; *Sem. Hôp. Paris* (*Biologie et Pathol.*), 2 juillet 1956 (sous presse).

(4) H. Franke et J. Fuchs, *Dtsch. med. Wschr.*, 80, 1955, p. 1449; J. D. Achelis et K. Hardebeck, *ibid.*, 80, 1955, p. 1452; F. Bertram, E. Bendfeldt et H. Otto, *ibid.*, 80, p. 1455.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Signification de la lipolyse dans la toxicité des régimes riches en acides gras désaturés et surchargés en cholestérol.* Note de M. **Guy Clément**, Mmes **Jacqueline Clément** et **Jeanine Raulin**, présentée par M. Robert Courrier.

Un régime renfermant des acides gras désaturés libres et une surcharge en cholestérol est toxique, il ne l'est pas si les acides gras sont sous forme de triglycérides ou si un excès de choline est ajouté. Nos résultats montrent que cette toxicité s'accompagne d'une chute des phospholipides hépatiques et d'une excrétion inattendue de ces phospholipides dans les fèces. L'action sélective de la lipase semble primordiale.

Le point de départ de ce travail est la mise en évidence par l'un de nous [Raulin ([1]), ([2]), ([3])] des faits suivants :

— Un régime contenant 16 % d'huile de tournesol et 3 % de cholestérol assure la croissance normale du rat blanc.

— Il en est de même pour des régimes renfermant, soit 15 % d'acides gras libres isolés de l'huile de tournesol, soit 3 % de cholestérol;

— par contre, l'association des acides gras libres (15 %) et du cholestérol (3 %) se montre très toxique et entraîne une forte mortalité accompagnée de troubles multiples (hémorragies, cataracte, etc.) si la teneur en choline est seulement 50 mg %; une surcharge en choline prévient la toxicité.

Clément et coll. ([4]), ([5]), ([6]) ayant mis en évidence la libération sélective par la lipase pancréatique des acides gras saturés à partir des triglycérides et constaté que la composition des lipides du contenu intestinal est relativement constante, nous avons pensé chercher, pour une part, dans les phénomènes qui se passent dans le tractus digestif l'explication de la toxicité du mélange cité ci-dessus.

Nous avons étudié les divers stades de la digestion, de l'absorption, du transport et de la répartition des lipides hépatiques en analysant les constituants lipidiques dans le contenu intestinal, les fèces, la muqueuse intestinale, le sang et le foie. Les dosages ont porté sur les savons, les acides gras libres, les glycérides, les phosphatides, le cholestérol libre et estérifié. Les indices d'iode étaient déterminés par la méthode de Wijs. Les essais ont été effectués sur de jeunes rats pris au sevrage (30-35 g) et soumis à des régimes complémentés de la façon suivante :

A. 16 % huile de tournesol + 1 % choline (chlorure).
B. 15 % acides gras libres du T. + 1 % choline.
C. 16 % huile de T. + 3 % cholestérol amorphe + 0,05 % choline.
D. 15 % acides gras libres du T. + 3 % cholestérol + 0,05 % choline.
E. 15 % acides gras libres du T. + 3 % cholestérol + 1 % choline.

Chaque série comprenait 25 rats que l'on sacrifiait après cinq jours de régime, moment auquel les accidents commencent à se manifester. A l'intérieur de chaque lot les résultats sont très homogènes. Nous n'en retiendrons ici que l'essentiel.

Dans le contenu intestinal des rats ingérant les régimes D et E contenant *à la fois des acides gras libres et du cholestérol*, on trouve *des quantités importantes de phosphatides* (29,5 % des lipides totaux), alors qu'il y en a très peu et même pas du tout avec les autres régimes. Parallèlement, le taux des savons diminue dans les régimes D et E : 7 % contre 30-45 %, avec les autres régimes. Fait paradoxal : la surcharge alimentaire de cholestérol entraîne la diminution des esters de cholestérol : 6,4 % dans C et 3,3 % dans D contre 11,6 % dans A et 13 % dans B.

Dans la muqueuse intestinale, la répartition des constituants lipidiques demeure identique ou presque sauf dans deux lots : dans les régimes C et D (0,05 % de choline), le pourcentage des acides gras libres n'est que de 7 % environ alors qu'il atteint 18 % environ pour tous les autres régimes contenant 1 % de choline.

Dans les fèces, on ne dose que des traces de phosphatides (0 à 1,5 %), sauf dans les régimes D et E, contenant des acides gras libres et du cholestérol où la teneur atteint 6 % des lipides totaux. Dans ce cas, l'apport alimentaire de choline n'a pas d'effet.

Dans le sérum, il est intéressant de constater que la présence de choline abaisse le taux des phosphatides dans le lot E, c'est-à-dire dans le cas du régime contenant les acides gras libres, du cholestérol et un excès de choline. Le taux moyen tombe à 0,5 g pour 1000 cm^3 au lieu de 1,35 g dans le lot D.

Dans le foie, on observe une chute des phosphatides dans le lot D; on en dose 23,3 mg/g frais (indice d'iode abaissé) contre 34,3 mg/g dans le lot C.

Naturellement l'ingestion de cholestérol (régimes C, D et E) entraîne une élévation considérable de l'insaponifiable total et en particulier, des esters de cholestérol dont le taux atteint jusqu'à 31 mg/g de foie frais, alors qu'il est de l'ordre de 1 à 2 mg lorsqu'il n'y a pas de cholestérol dans la ration.

Il est difficile de donner dès à présent une interprétation simple des variations observées en fonction de la nature des lipides ingérés.

Cependant, parmi les faits rapportés ci-dessus, quelques-uns sont particulièrement intéressants et permettent d'émettre une hypothèse quant au mécanisme de la toxicité.

S'il est bien connu que l'ingestion d'un excès de cholestérol conduit à des taux extraordinairement élevés d'esters de ce stérol dans le foie avec une tendance à la chute de phospholipides, nous assistons lors de l'ingestion simultanée d'acides gras et de cholestérol, à un phénomène nouveau et important : *abaissement considérable* du taux des phospholipides hépatiques et *apparition* de quantités importantes de phospholipides dans le contenu intestinal conduisant à leur *excrétion partielle* dans les fèces.

Pour interpréter le rôle protecteur de la choline, on peut formuler l'hypothèse suivante : L'association « cholestérol + acides gras libres » détermine une perte importante de phosphatides par les fèces, d'où spoliation de l'organisme en choline; il s'ensuivra une carence secondaire, si le régime en contient peu (régime D) d'où les troubles fonctionnels observés par Raulin; la carence est évitée si la ration est riche en choline (régime E). Mais, comme les troubles ne se manifestent qu'en remplaçant

les glycérides par leurs acides gras libres, c'est-à-dire en supprimant l'action sélective de la lipase (Clément), on peut admettre qu'en l'absence de di- et de monoglycérides dans le contenu intestinal, il y a formation de phosphatides à choline anormaux dont la destinée est différente.

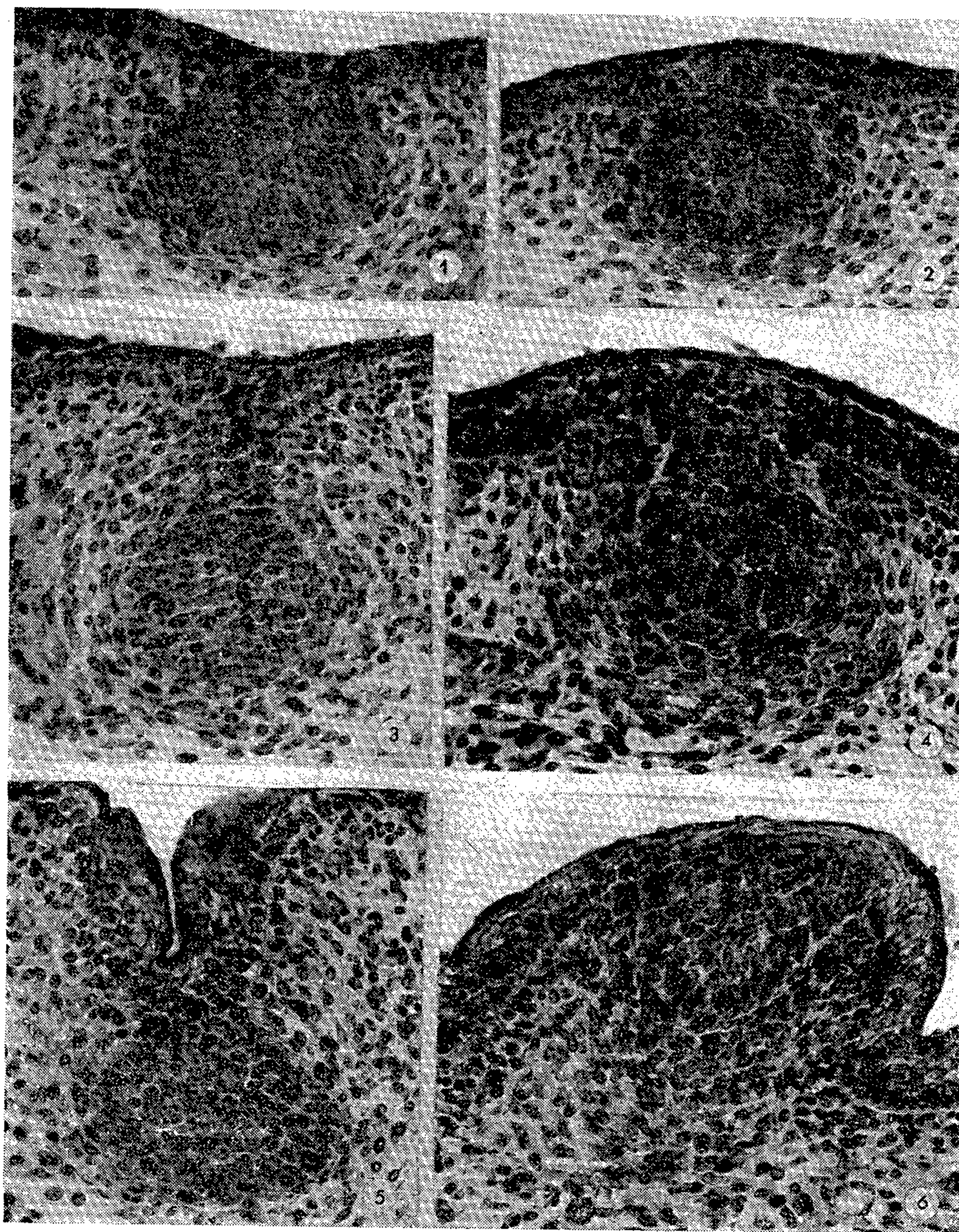
(1) J. Raulin, *Arch. Sc. Physiol.*, 8, 1954, p. 107-151 et 195-225.
(2) J. Raulin et R. Jacquot, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 726.
(3) J. Raulin, *Arch. Sc. Physiol.*, 10, 1956, p. 1.
(4) G. Clément et J. Clément, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 319.
(5) G. Clément, J. Clément, M. Drevet et J. Abadie Debat, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 37, 1955, p. 857.
(6) G. Clément et J. Clément, *Arch. Sc. Physiol.*, 10, 1956, p. 73.

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les stades fœtaux successifs de l'inhibition du développement des ébauches mammaires de la Souris, sous l'effet d'une hormone œstrogène.* Note de M. **Albert Raynaud** et Mme **Albert Raynaud** (née **Jeanne Chaulin-Servinière**), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans un travail antérieur (1) nous avons montré que les hormones œstrogènes injectées au fœtus ou à la Souris gravide, altéraient profondément ou inhibaient le développement des ébauches mammaires des fœtus. Nous avons, depuis lors, entrepris l'étude de ce dernier phénomène et nous décrivons ici les stades morphologiques successifs que présente l'ébauche mammaire en voie d'inhibition.

Pour cette étude, nous avons procédé ainsi : plusieurs souris gravides sont utilisées; chacune d'elles reçoit, par injection sous-cutanée, 2,25 mg de dipropionate d'œstradiol au jour 11 de la gestation et 600 µg de cette hormone au jour 13. D'autres femelles ont été traitées dans des conditions légèrement différentes. Les mères gravides sont sacrifiées chaque 24 h, du jour 14 au jour 18; les fœtus sont pesés, fixés, puis étudiés histologiquement, sur coupes sériées. L'hormone injectée est du dipropionate d'œstradiol purissime ayant pour constantes physiques : F $105° \pm 1$ (bloc) et pouvoir « rotatoire » $[\alpha]_D = +38° \pm 1$ (dioxane), en solution dans l'huile d'olive neutralisée. Comme témoins nous avons utilisé des fœtus provenant de souris gravides ayant reçu, aux mêmes stades que les souris précédentes, une injection d'huile d'olive neutralisée. Les observations que nous rapportons ici, ont trait principalement à la deuxième paire d'ébauches mammaires inguinales (paire la plus caudale) des fœtus de sexe femelle, paire d'ébauches qui a été régulièrement inhibée par ce traitement; elles sont basées sur l'étude de 15 fœtus de sexe femelle âgés de 14 à 17 jours, provenant de mères traitées à l'œstradiol et de 10 fœtus femelles témoins âgés de 14 à 16 jours et de nombreux fœtus normaux âgés de 12 à 18 jours.

Les modifications provoquées par l'hormone œstrogène, dans l'ébauche mammaire portent, à la fois, sur le mésenchyme environnant le bourgeon mammaire et sur le bourgeon lui-même.



Photographies de sections histologiques d'ébauches mammaires de fœtus femelles de Souris, normal et témoins (colonne de gauche) et de fœtus provenant de mères traitées à l'œstradiol (colonne de droite), montrant les modifications apportées précocement, par l'hormone œstrogène, dans la structure de l'ébauche mammaire. Fig. 1 : fœtus normal âgé de 14 jours; Fig. 3 et 5 : fœtus témoins âgés respectivement de 15 et de 16 jours, provenant d'une mère traitée à l'huile d'olive. Fig. 2, 4 et 6 : fœtus âgés respectivement de 14, 15 et de 16 jours, provenant d'une mère ayant reçu du dipropionate d'œstradiol.

1. *Modifications intéressant le mésenchyme.* — Au stade de 14 jours, le développement et la morphologie du bourgeon mammaire sont comparables chez les fœtus traités et chez les témoins; à partir de ce stade, une condensation mésenchymateuse commence à se former autour du bourgeon mammaire des fœtus provenant des mères traitées par l'hormone œstrogène (*fig.* 2); chez les fœtus âgés de 15 jours (pesant de 400 à 500 mg) cette

condensation est devenue dense et épaisse (*fig.* 4); elle enveloppe maintenant tout le bourgeon mammaire et sur les sections médianes, on dénombre 10 à 15 assises de cellules mésenchymateuses serrées, superposées, orientées parallèlement à la surface du bourgeon mammaire; les noyaux de certaines cellules sont hypertrophiés, riches en chromatine; il y a des mitoses nombreuses. Au stade suivant, cette condensation est encore bien visible mais ces cellules sont un peu moins serrées (*fig.* 6) ([2]).

Chez les fœtus normaux ou témoins (*fig.* 1, 3 et 5), il ne se forme pas de condensation mésenchymateuse particulière autour du bourgeon mammaire; on observe seulement quelques cellules mésenchymateuses largement séparées, orientées parallèlement à la surface du bourgeon.

2. *Modifications affectant le bourgeon mammaire.* — Elles sont de deux ordres :

a. Sous l'effet de l'hormone œstrogène, le bourgeon mammaire des fœtus ne s'enfonce pas dans le mésenchyme sous-épidermique, ou il ne s'enfonce que très peu; il reste accolé à l'épiderme par une base large; à son niveau, l'épiderme se soulève progressivement (*fig.* 4 et 6);

b. L'hormone œstrogène affecte la morphologie et la croissance du bourgeon mammaire :

Au stade de 15 jours, le bourgeon mammaire des fœtus provenant des mères traitées, a conservé une forme sphérique ou ovoïde sensiblement normale; ses cellules présentent des mitoses et quelques pycnoses; les noyaux paraissent plus serrés et légèrement plus colorés par l'hémalun que chez les témoins; au stade de 16 jours, le bourgeon se déforme et, comme sous l'effet d'une pression exercée par les cellules mésenchymateuses sous-jacentes, il tend à s'aplatir contre l'épiderme; à mesure que l'aire mammaire se soulève, il prend la forme d'un amas cellulaire conique ou hémi-ovoïde, plus ou moins aplati, à base insérée dans l'épiderme (*fig.* 6); les mitoses sont rares et les pycnoses nombreuses dans cette ébauche; les déterminations volumétriques montrent que le bourgeon mammaire a augmenté de volume entre le jour 15 et le jour 16.

Au stade de 17 jours, le bourgeon peut se présenter sous deux aspects : s'il n'y a pas eu de soulèvement mamelonnaire, ou seulement un faible soulèvement, le bourgeon a conservé la forme d'un petit amas cellulaire conique inséré dans l'épiderme; les mitoses sont rares ou absentes dans cette ébauche et il y a des pycnoses nombreuses; s'il s'est formé un mamelon saillant, le matériel cellulaire du bourgeon mammaire se retrouve plus ou moins aplati et étalé, incorporé à l'épiderme, au sommet du mamelon; on en retrouve là, en général, des restes, chez le fœtus à terme.

Dans ces deux cas, le bourgeon mammaire des fœtus traités âgés de 17 jours, présente, par rapport à celui des fœtus normaux, une différence essentielle : il ne s'allonge pas en profondeur et ne donne pas nais-

sance à l'ébauche du cordon mammaire primaire, ébauche qui, normalement, se constitue chez les fœtus, à cet âge.

(1) A. RAYNAUD et J. RAYNAUD, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 39 et 187.

(2) Cette condensation mésenchymateuse représente une modification des tissus du futur mamelon; elle est formée de cellules mésenchymateuses parmi lesquelles doivent exister des myoblastes; elle correspond à un hyperdéveloppement de la zone mésenchymateuse dont quelques auteurs ont observé l'existence, à l'état normal, autour du bourgeon mammaire des fœtus de certaines espèces (« warzenzone » de Rein, « areolargewebe » de Klaatsch).

MORPHOGENÈSE EXPÉRIMENTALE. — *Influence du mode d'innervation sur la différenciation du disque imaginal antennaire chez* Calliphora erythrocephala *Meig. (Diptère Cyclorrhaphe).* Note (*) de Mlle **JEANNE SCHOELLER**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

On sait depuis longtemps que, chez les Cyclorrhaphes, la tête de la Mouche se développe à partir de deux sacs frontaux invaginés dans l'asticot. L'ébauche de l'antenne ou disque imaginal antennaire apparaît sous la forme d'un épaississement de la paroi du sac frontal. Peu après la formation du puparium, l'ébauche de la tête se dévagine, les disques imaginaux antennaires devenus ainsi externes se différencient formant le scape, le pédicelle, le troisième article et l'arista. Les ébauches antennaires reçoivent, au cours de la métamorphose, une innervation provenant des glomérules antennaires du deutocérébron. Je me suis proposé d'étudier l'influence du mode d'innervation sur la différenciation de l'ébauche antennaire; j'ai, pour cela, fait varier quantitativement et qualitativement l'innervation.

Méthode opératoire. — Par des transplantations de disques imaginaux antennaires, j'ai obtenu des antennes différemment innervées.

Un ou deux sacs frontaux (contenant le disque imaginal antennaire) sont prélevés sur des larves du troisième stade et injectés dans l'abdomen d'hôtes du même âge. L'hôte est disséqué après métamorphose pour vérifier l'origine de l'innervation du greffon. Ce dernier est alors fixé pour une étude histologique ultérieure.

Résultats. — J'ai constaté, par dissection de l'hôte à l'état de mouche, que les greffons transplantés dans l'abdomen d'une larve hôte sont toujours innervés par un nerf abdominal : le plus souvent par le nerf abdominal terminal ou une de ses ramifications. L'innervation est donc, du point de vue qualitatif, anormale. La différenciation de l'antenne est-elle typique ou non ?

Lorsque l'innervation est abondante, l'antenne greffée, mises à part les déformations imputables aux pressions subies pendant l'injection, ou au

cours du développement par les organes de l'hôte, est normalement constituée et contient les organes sensoriels typiques. Les scolopidia de l'organe de Johnston sont présents dans le pédicelle ou deuxième article; les parois du troisième article sont creusées de saccules normaux : ils ont une cupule sensorielle bien formée, communiquant avec l'extérieur par un col dont la cuticule est couverte de nombreuses soies protectrices. La cuticule très épaisse du troisième article, hérissée de soies, est traversée par de nombreuses soies sensorielles. La différenciation typique des organes des sens antennaires n'est donc pas sous la dépendance d'une innervation spécifique. Un nerf *abdominal* peut avoir le même rôle morphogénétique que le nerf antennaire.

Lorsqu'on transplante une paire de sacs frontaux, l'une des deux antennes est parfois très faiblement innervée (7 % des cas). Le pédicelle de cette antenne contient toujours des fibres nerveuses. Mais on peut obtenir tous les intermédiaires entre une innervation importante du troisième article (comme dans le cas décrit plus haut) et une innervation nulle de ce même article antennaire.

Lorsque des fibres nerveuses peu abondantes pénètrent dans le troisième article, elles innervent d'abord les portions proximales, mais elles n'atteignent pas la partie distale de l'antenne. Les parois du troisième article sont alors creusées, dans leur partie proximale, de saccules normaux (communiquant avec l'extérieur par un col avec une cuticule couverte de nombreuses soies protectrices). Dans la région moyenne de l'antenne, atteinte seulement par quelques fibres nerveuses, les saccules s'ouvrent, soit directement à l'extérieur, soit au fond d'une profonde invagination de la paroi elle-même, mais il n'y a pas de col caractéristique. Ces saccules ne sont formés que d'un nombre réduit de cellules sensorielles. Il apparaît donc qu'une innervation minimum est nécessaire pour une morphogenèse normale des organes sensoriels. Enfin, la région distale de ces antennes, dépourvue de fibres nerveuses, est indifférenciée histologiquement.

En l'absence totale d'innervation, le troisième article antennaire ne présente aucune différenciation : il est formé d'une masse cellulaire avec de nombreux noyaux, un cytoplasme dense et assez fortement colorable par l'hématoxyline. Un assez grand nombre de noyaux pycnotiques au centre du troisième article, indique une dégénérescence. La cuticule formée est très mince, non pigmentée et sans aucune différenciation, à l'inverse de celle de l'antenne normale. Une innervation est donc nécessaire à la différenciation de l'ébauche antennaire au cours du développement post-embryonnaire.

Conclusions. — Nous voyons donc que la différenciation des organes sensoriels de l'antenne n'est pas sous la dépendance d'une action spécifique exercée par un nerf d'origine cérébrale. Néanmoins, la différenciation

typique de l'ébauche antennaire est conditionnée par l'innervation. Si cette dernière est insuffisante, la structure des saccules est anormale. Sans innervation, le troisième article de l'antenne est une masse cellulaire indifférenciée.

Ce dernier résultat est à rapprocher de ceux obtenus par Nuesch dans son étude du développement des muscles imaginaux chez *Telea polyphemus* (Lépidoptère) (¹). Ces données mettent en évidence l'influence du système nerveux sur le développement de certains organes et ainsi généralisent les faits établis chez les Vertébrés.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(¹) *Revue Suisse de Zoologie*, 59, 1952, p. 294-301.

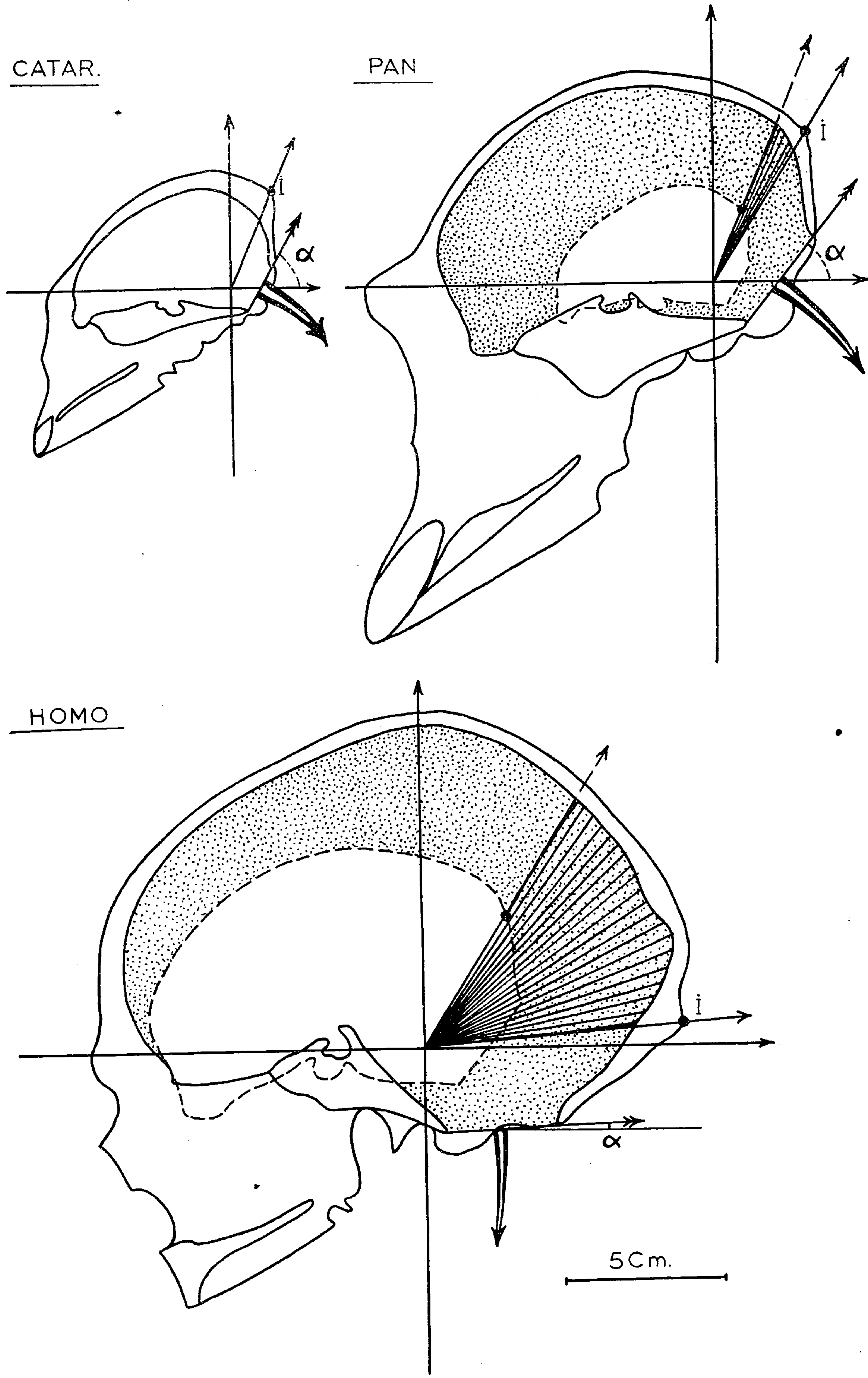
ANTHROPOLOGIE. — *L'hominisation du Crâne est-elle terminée?* Note (*) de MM. **Antoine Delattre** et **Raphaël Fenart**, présentée par M. Robert Courrier.

L'hominisation du crâne, liée à la rotation de l'arrière-crâne, peut être considérée comme achevée. On peut encore imaginer une augmentation globale de la boîte cranienne et une réduction progressive de la mâchoire.

Le terme « hominisation » du crâne désigne les changements de forme et de volume du crâne qui s'observent depuis les Primates inférieurs, s'accentuent chez les Anthropoïdes et, déjà marqués chez les Préhominiens, atteignent chez l'Homo-Sapiens leur état actuel bien connu. La question posée est de savoir si anatomiquement ces transformations peuvent être considérées comme terminées, ayant atteint une limite infranchissable.

1° L'hominisation du crâne est caractérisée d'abord par un changement de *forme* qui se poursuit chez les Primates suivant une évolution morphologique actuellement déterminée; de telle sorte que la boîte cranienne humaine et le massif facial humain atteignent la plénitude d'une forme déjà ébauchée chez les Catarhiniens. La *forme* du crâne humain est sous la dépendance de la position érigée du corps, la forme de la face humaine dépend d'une évolution régressive de l'appareil masticateur.

2° Le *volume* de la boîte cranienne est, relativement au poids du corps, le plus important observé chez les Vertébrés (sauf chez les petits Singes). Ce *volume* considérable (caractéristique de l'espèce humaine) est lié pour une part que nous estimons importante, au changement de la *forme* de la boîte cranienne (c'est le point qui est l'objet de cette étude). Il s'accompagne d'autre part, d'une expansion globale du crâne dans toutes ses dimensions, même les plus récemment acquises (en pointillés sur la figure). Depuis l'Homme de Néanderthal, la capacité globale du crâne ne paraît pas avoir varié, mais sa *forme* a changé.


CATAR.
PAN
HOMO
I
α
5 Cm.

Cette forme peut-elle actuellement continuer son évolution ? L'hominisation de la forme du crâne est essentiellement liée à un accroissement de sa surface en des zones bien précises. Cet accroissement provient de la rotation (en éventail sur la figure) de toute la loge cérébelleuse autour de l'axe vestibien, axe transversal passant par le milieu des deux canaux semi-circulaires horizontaux. Ce déplacement qui affecte uniquement la région occipitale [1] crée naturellement un espace libre virtuel, comblé à mesure de la rotation par un accroissement des surfaces osseuses voisines : pariétales, occipitale (d'origine membraneuse), temporales; et même frontale (par refoulement pariétal).

Ce déplacement et cette expansion des surfaces voisines ont amené le crâne des Primates à la forme humaine. Cette hominisation peut être suivie et mesurée exactement par l'étude d'un angle : l'angle foraminien : α (*figure*).

Cet angle est chez l'Homme actuel voisin de 0°. L'hominisation en se poursuivant rendrait cet angle négatif. Est-ce possible ? Cette éventualité est peu probable et nous pensons pouvoir avancer que l'hominisation de la forme du crâne humain est terminée.

En effet, l'occipital est solidaire de la colonne vertébrale dont la direction « générale » est perpendiculaire au *foramen magnum.* Lorsque l'angle foraminien est à 0° (position humaine actuelle), la colonne vertébrale est verticale, compte tenu de ses courbures normales de compensation. Si l'angle devient franchement négatif, la colonne deviendra obligatoirement oblique de haut en bas et d'arrière en avant, ce qui est difficilement concevable. Ou alors, seule la colonne cervicale décrirait une forte concavité en arrière, ce qui n'est pas possible non plus, car sa convexité antérieure emboutirait la partie postérieure de la face, qui continuerait peut-être son mouvement de retrait.

En ce sens, on peut dire légitimement que l'hominisation de la *forme* du crâne humain est terminée. Mais ceci ne veut pas dire que le crâne humain ne puisse accroître son *volume* par une augmentation excentrique de ses parois.

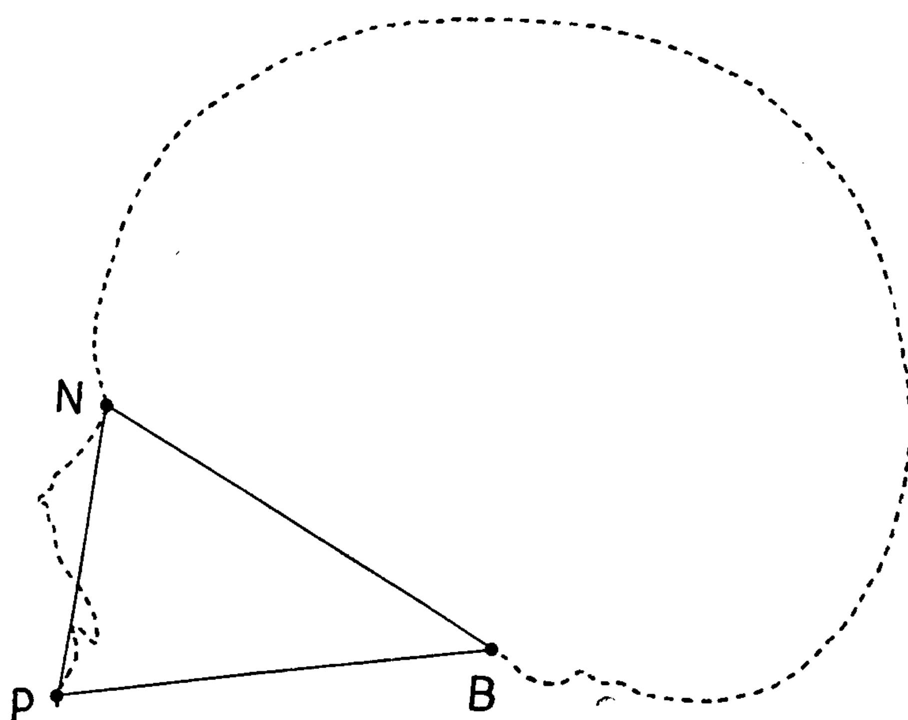
(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1107 et 239, 1954, p. 676.

ANTHROPOLOGIE. — *Variations relatives des angles et des dimensions linéaires du massif facial supérieur chez l'Homme actuel; application à l'étude du prognathisme.* Note (*) de Mme **Jeanne Leschi**, présentée par M. Léon Binet.

Le prognathisme a été l'objet de nombreuses recherches cherchant à préciser par une seule donnée, mesure d'angle ou rapport entre deux

dimensions linéaires, l'avancée du massif facial par rapport au crâne. Sans entrer dans le détail de ces recherches et de leur critique, nous avons cherché à mettre en évidence les variations corrélatives de certaines mesures et à préciser, par là, leur valeur. Sur le triangle basion (B)-nasion (N)-prosthion (P), nous avons étudié les angles NPB et PNB. Ce dernier nous paraissait traduire de façon évidente la projection en avant du maxillaire supérieur par rapport à la base du crâne (voir *figure*). Nous avons étudié aussi les corrélations NB, BP et NP.



Le matériel utilisé a été une série de 111 crânes de Noirs Dogon de la falaise de Bandiagara (Mission Griaule-Diéterlen) et une série de 59 crânes de Blancs, en majorité Auvergnats (collection du Musée de l'Homme) et Bretons (collection du Laboratoire Broca), tous appartenant à des sujets de sexe masculin.

Dans les deux groupes, Noirs et Blancs, un premier fait a été mis en évidence. La surface (S) du triangle NPB, traduisant approximativement le développement du massif facial supérieur, n'est pas liée de façon significative à la valeur des angles PNB et NPB, bien que PNB semble augmenter quand S augmente :

	Noirs.	Blancs.
r PNB/S................	+ 0,203	+ 0,156
r NPB/S................	— 0,113	— 0,229

Chez l'Homme, les angles paraissent donc relativement indépendants de la grandeur même de S, du développement de la face. De ce fait, ils gardent toute leur valeur de caractérisation de la forme.

Les coefficients de corrélation entre les trois dimensions NP, NB et PB sont les suivants, la face augmentant par ses trois dimensions :

	Noirs.	Blancs.
r NP/PB	+ 0,354	+ 0,412
r NP/NB	+ 0,335	+ 0,563
r PB/NB	+ 0,724	+ 0,688

La corrélation PB-NB est nettement plus élevée chez les deux groupes raciaux que les autres corrélations. Si par rapport à ces trois dimensions, nous étudions les variations relatives des angles PNB et NPB, nous obtenons les résultats suivants :

	Noirs.	Blancs.
r NPB/NB	+ 0,058	+ 0,102
r NPB/NP	— 0,330	— 0,536
r NPB/PB	— 0,500	— 0,257
r PNB/NB	+ 0,154	+ 0,111
r PNB/NP	+ 0,038	+ 0,026
r PNB/PB	+ 0,838	+ 0,578

De l'examen de ces données, nous voyons que la distance basion-nasion est indépendante des valeurs des angles. La distance nasion-prosthion est liée à l'angle NPB. La distance basion-prosthion est liée aux deux angles NPB et PNB, mais le coefficient de corrélation PNB/PB est nettement plus élevé que le coefficient de corrélation NP/BPB. L'angle NPB diminue quand NP et PB augmentent, et l'angle PNB augmente quand PB augmente et ceci de façon très nette. L'angle PNB ne varie qu'en fonction de PB et de façon beaucoup plus forte que ne le fait l'angle NPB. Cet angle, indifférent aux variations de la hauteur du massif facial supérieur, c'est-à-dire de la distance nasion-prosthion, nous paraît donc discriminer de façon plus évidente que l'angle NPB l'avancée du massif facial par rapport au crâne.

Nous pouvons donc conclure, d'après l'étude des corrélations faites chez ces deux groupes raciaux, que, chez l'Homme actuel, développement et forme du massif facial supérieur sont indépendants, que la distance NB correspondant à la base du crâne est relativement stable et que la forme de la face est davantage mise en évidence par l'angle PNB que par l'angle NPB.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

BIOLOGIE. — *Étude du venin de l'araignée* Loxosceles læta (*Nic*). Note (*) de M. **Jehan Vellard**, présentée par M. Maurice Caullery.

En Amérique du Sud, *Loxosceles læta* est le principal agent de l'aranéisme domiciliaire sur la côte du Pacifique. La glande venimeuse, de

forme coudée, atteint, chez les grands exemplaires, 3×1 mm; sa face convexe présente une série de replis ébauchant une lobulation incomplète. Sa structure histologique n'offre aucun caractère particulier. Le venin d'une glande de grande taille donne environ 1 mg d'extrait sec; le pH varie de 7,6 à 7,8 (exemplaires de Lima).

Les accidents humains sont fréquents. Dans les cas légers ils se réduisent à un fort œdème local, suivi de nécrose cutanée. Dans les cas graves, apparaissent, vers le deuxième ou le troisième jour, de l'ictère, de l'hématurie, des mélæna, avec anémie intense. Le nombre des globules rouges peut tomber au-dessous de 1 500 000. La mort survient entre le troisième et huitième jour, avec des lésions de dégénérescence du foie et du rein.

Les animaux de laboratoire sont sensibles à ce venin, mais, chez eux, l'évolution est plus rapide et, à l'autopsie, prédominent les lésions congestives viscérales.

La voie intradermique s'est, dans tous les cas, montrée presque aussi sévère que la voie musculaire, la voie veineuse ou la voie péritonéale.

Avec le venin de Lima, nous avons établi les doses léthales suivantes sur des séries de 20 à 30 animaux pour chaque espèce :

Lapin. — *Voie intradermique.* — Une glande par kilogramme, mort en 80 à 100 mn; 0,5 gl, mort en 15 h; 0,4 gl, mort en 20 h; 0,15 gl, survie de tous les animaux.

Voie veineuse. — 6 glandes par kilogramme, mort en 12 mn; 2 gl, mort en 1 h; 1 gl, mort en 2 h; 0,2 gl, mort en 15 à 24 h; 0,1 gl, survie de tous les animaux.

Cobaye. — *Voie intradermique.* — 20 glandes par kilogramme, mort en 4 h; 6 gl, mort en 8 h; 1 gl, mort en 12 à 15 h; 0,25 gl, mort en 36 à 48 h.

Voie péritonéale. — 8 glandes par kilogramme, mort en 4 h; 2 gl, mort en 8 à 10 h; 1 gl, mort en 12 à 15 h; 0,5, gl, mort en 15 à 20 h.

Chien. — *Voie veineuse.* — 1,5 glande par kilogramme, mort en 60 à 120 mn; 1,25 gl, mort en 4 à 12 h; 1 gl, mort en 6 à 13 h.

Voie intramusculaire. — 2 glandes par kilogramme, mort en 12 h; 1 gl, mort en 24 h; 0,75 gl, mort en 30 h; 0,5 gl, survie de tous les animaux.

Voie intradermique. — 0,75 glande par kilogramme, survie de tous les animaux, escharre de 1 à 2 cm; 0,3 gl, escharre de moins d'un centimètre.

L'injection intraveineuse de 10 glandes tue le pigeon en 40 à 50 mn; 2 glandes produisent la mort en 5 à 6 h et une glande en 12 h environ. Les batraciens sont bien plus résistants; des doses de 5 à 10 glandes sont nécessaires pour tuer des crapauds (*Bufo spinulosus*) de 200 à 250 g en 24 ou 48 h.

Il existe des variations locales dans l'activité du venin. Nos échantillons montrent en général une toxicité supérieure à celle décrite au Chili et en Uruguay. Au Pérou même, nous avons noté que le venin d'exemplaires de la région de Canta, à 2 000 m d'altitude, est un peu moins actif que celui de Lima et se rapproche du venin chilien.

La lésion locale chez le Lapin, après injection intradermique de 0,15 à 0,25 glande, débute en 3 ou 4 h, par la formation d'un œdème volumineux;

en 24 h, l'oreille violacée, avec des phlyctènes, a doublé de volume; le troisième jour l'œdème entre en régression, et une plaque de nécrose se forme avec atrophie partielle de l'oreille et élimination d'une escharre en 8 à 10 jours. Avec le Cobaye, la dose léthale de venin de Lima, très voisine de la dose nécrosante, permet difficilement d'obtenir la formation de l'escharre avant la mort des animaux; le venin de Canta produit assez facilement des ulcérations typiques en 4 à 5 jours.

L'injection intradermique ou intramusculaire provoque, chez les animaux, des accidents respiratoires aigus : dyspnée intense, cyanose, congestion pulmonaire, avec chute progressive de la pression artérielle; chez le Chien, s'ajoutent des nausées et des vomissements; l'injection intraveineuse produit en 30 à 50 mn chez le Chien et le Lapin un état de shock avec convulsions épileptiformes.

Avec des doses massives par voie veineuse — dix glandes par kilogramme — la pression artérielle présente une chute rapide en 5 à 10 mnchez le Chien; avec des doses modérées, la pression commence à baisser lentement et progressivement 30 à 50 mn après l'injection. L'amplitude et la fréquence respiratoires augmentent au début, puis diminuent jusqu'à la mort, avec de courtes périodes de grandes oscillations. La contractibilite de l'intestin isolé augmente dans une première phase, puis disparaît. Dans la période initiale, on observe une brusque contraction de la rate coïncidant avec une élévation passagère des globules rouges circulant.

Exceptionnellement, nous avons observé de l'hématurie chez des lapins et des cobayes ayant résisté plus de 3 jours à des doses voisines de la minima léthale.

Chez tous les animaux, existent, à l'autopsie, des lésions congestives et hémorragiques intenses, une vaso-dilatation généralisée et diminution de la coagulabilité sanguine. Les poumons sont infiltrés de sang. L'estomac et l'intestin présentent, surtout chez le Chien, de vastes zones d'infiltrations hémorragiques, allant jusqu'à la nécrose avec destruction de l'épithélium. Les lésions congestives, particulièrement marquées dans le foie et le rein, aboutissent rarement à des images de dégénérescence.

La densité du plasma diminue brusquement après l'injection intraveineuse, remonte vers la fin de la première heure, pour se stabiliser ensuite ou retomber lentement. La coagulabilité du plasma augmente initialement, décroît ensuite, devenant parfois nulle entre 30 et 60 mn après l'injection, puis revient très vite aux environs de la normale. Il n'y a pas d'altération appréciable du fibrinogène, mais apparition d'antithrombines.

Les globules rouges augmentent brusquement après l'injection (jusqu'à 1 ou 2 millions avec la voie veineuse) puis diminuent jusqu'à la mort; en cas de survie, la courbe passe par un minimum 5 ou 6 jours après l'injection. Par voie veineuse, on observe une leucopénie considérable et rapide. Par les

autres voies, le chiffre des globules blancs s'élève rapidement dès la deuxième heure d'accord avec la réaction locale, atteint son maximum en 24 h, pour revenir lentement à la normale; la neutrophilie dépasse 90%.

La vitesse de sédimentation augmente dans les premières minutes après l'injection veineuse, puis se stabilise.

La résistance globulaire aux solutions hypotoniques croît dans la première heure et peut rester supérieure à la normale pendant 24 ou 30 h. La résistance globulaire aux hémolysines venimeuses (venin de *Bothrops neuwiedii* + solution de lécithine) est au contraire diminuée. L'activité hémolytique du propre sérum des animaux en présence du venin de *Bothrops*, après une très brève diminution initiale, s'élève au cours de la première heure et, dans certains cas, peut devenir considérable; elle revient à la normale en 24 ou 30 h.

Les injections intramusculaires produisent des modifications analogues à celles observées par voie veineuse, mais plus lentes et moins accentuées.

Tous ces phénomènes relèvent d'un état de choc colloïdoclasique s'installant lentement. Cette interprétation est confirmée par l'effet tachyphylactique très marqué de l'injection de petites doses de venin. L'état de choc paraît dû, non à une action directe du venin, mais à une libération progressive d'histamine, expliquant l'action utile des anti-histaminiques dans l'envenimation expérimentale et dans le traitement des accidents humains.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

BIOLOGIE. — *Remarques sur les Nématodes parasites du cæcum des Éléphants, milieu très préservé des phénomènes de sélection.* Note de (*) M. **Alain-G. Chabaud**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les écologistes admettent habituellement, que dans un milieu biologique limité, il existe une compétition entre espèces d'un même genre. Il en résulte que la population est formée d'espèces appartenant à des genres différents, chaque genre n'étant habituellement représenté que par une seule espèce ou par un petit nombre d'espèces.

Pour les Vers parasites, le problème se pose différemment car la nourriture disponible peut être très abondante, et il n'y a pas de prédateurs. L'abondance des parasites paraît être habituellement limitée par quelques facteurs essentiels :

a. Par la complexité des cycles biologiques qui fait qu'un très petit nombre de larves infestantes pénètrent chez l'hôte définitif;

b. Par les phénomènes d'immunité acquise qui limitent strictement le nombre de parasites chez un hôte déjà infesté;

c. Enfin, de façon accessoire, si le parasite est de grande taille et que le milieu où il est susceptible de se développer n'offre qu'un volume réduit, il y a évidemment une limitation rapide du nombre de parasites.

Il existe cependant quelques groupes pour lesquels ces facteurs de limitation n'entrent pratiquement pas en jeu. Pour cela, il est nécessaire que les conditions suivantes soient réunies :

— Un cycle biologique très simple et une vie larvaire dans le milieu extérieur très courte.

— Un cycle chez l'hôte définitif se faisant exclusivement dans la lumière du tube digestif, car les phénomènes d'immunité ne peuvent se manifester que s'il existe une phase tissulaire.

— Un milieu offrant un grand volume disponible et une nourriture pratiquement illimitée.

Tous ces éléments sont rarement réunis. Il est cependant possible d'en citer quelques exemples et de constater que, dans tous les cas, il y a une remarquable coexistence d'un grand nombre d'espèces congénériques.

1. Chez les Reptiles herbivores, le cæcum est habituellement parasité par un nombre extraordinaire d'Oxyures. Ce sont des espèces qui appartiennent à des genres peu différents les uns des autres; ces genres sont riches en espèces, et chaque espèce est généralement représentée d'une manière extrêmement abondante.

2. Chez le Cheval domestique, 34 espèces différentes de Strongles du genre *Trichonema* (*sensu lato*) ont été signalées. Chez l'Ane, 23 espèces.

3. Chez l'Éléphant et le Rhinocéros, nous retrouvons encore dans le cæcum un grand nombre de Strongles qui appartiennent à trois genres proches : *Amira*, *Quilonia*, *Murshidia*. Pour ces derniers genres, après la mise en synonymie de 14 espèces [1] nous trouvons encore 9 *Quilonia* chez l'Éléphant d'Afrique et 2 chez l'Éléphant d'Asie. 14 *Murshidia* chez l'Éléphant d'Afrique et 4 chez l'Éléphant d'Asie.

L'étude de ces genres *Quilonia* et *Murshidia* met en évidence trois éléments qui nous paraissent bien caractériser le milieu :

1° Il existe une grande variété d'espèces congénériques chez un même hôte.

2° Les caractères taxonomiques essentiels paraissent liés entre eux, si bien que le passage d'une espèce à l'autre est graduel. Il semble donc qu'il soit possible d'avoir une image relativement précise de l'évolution du groupe, et nous croyons pouvoir distinguer des espèces primitives à cadre buccal triangulaire et à symétrie triradiée, des espèces de transition à cadre buccal arrondi, et des espèces évoluées à bouche allongée dorso-ventralement et à symétrie bilatérale :

1° Type *Quilonia* caractérisé par :

a. Une coronule formée d'un très petit nombre de lamelles.

b. Une capsule buccale très faible, triangulaire en coupe transversale, ou s'arrondissant chez certaines espèces.

c. Un appareil génital femelle avec une partie impaire très courte.

d. Une vulve très éloignée de l'anus.

e. Une bourse caudale d'aspect et de dimensions normales pour un Strongylide.

2° Type *Murshidia* primitif (ancien genre *Pteridopharynx*) :

a. Le nombre de lamelles qui forment la coronule est plus élevé (de 20 à 40).

b. La capsule, beaucoup plus forte, n'est plus triangulaire mais arrondie.

c. L'appareil génital femelle comporte une partie impaire relativement longue.

d. La vulve s'est déplacée postérieurement et se trouve contre l'anus.

e. La bourse caudale du mâle présente une hypertrophie considérable du lobe dorsal.

3° Type *Murshidia* évolué :

a. Les lamelles qui forment la coronule sont en très grand nombre (de 40 à 80)

b. La capsule buccale est comprimée latéralement et l'ouverture buccale est allongée dorso-ventralement.

c. La position de la vulve suit généralement une évolution paradoxale, car, alors qu'elle était presque contre l'anus dans le type précédent, elle redevient légèrement plus antérieure chez les formes plus évoluées.

d. La bourse caudale du mâle subit une réduction du lobe dorsal et une hypertrophie considérable des lobes latéro-ventraux.

Dans une Note récente ([2]), nous avons exposé certaines hypothèses concernant l'évolution de la symétrie céphalique chez les Phasmidiens parasites. Nous pensons que le phénomène évolutif essentiel consiste en une disparition en profondeur de la calotte céphalique, compensée par une migration d'arrière en avant des tissus externes le long des lignes latérales. En accord avec la théorie de L. de Coninck ([3]), on assiste donc à un remplacement progressif de la symétrie interne d'ordre 3, par la symétrie externe d'ordre 2. Alors que chez les *Spirurida*, ce phénomène s'effectue très progressivement, depuis les familles les plus primitives, jusqu'aux familles les plus évoluées, couvrant ainsi l'ensemble de l'ordre des *Spirurida*, nous trouvons ici l'ébauche du même phénomène, mais cette fois beaucoup plus rapide, puisqu'il ne porte plus sur les familles d'un même ordre, mais bien sur les espèces d'un même genre.

3° Un très grand pourcentage de spécimens tératologiques.

Presque tous les auteurs qui se sont intéressés à ce groupe ont été frappés par l'abondance des spécimens tératologiques. On a surtout insisté sur les anomalies de la bourse caudale; mais nous avons observé également des anomalies portant sur les papilles céphaliques et même sur les spicules. Un spécimen mâle que nous avons rencontré serait à peu près impossible à déterminer s'il était isolé, car les spicules sont extraordinairement rétractés.

(Ils mesurent 380 μ de long, au lieu de 1100 μ et le manche est beaucoup plus large que chez les exemplaires normaux.)

En conclusion, l'étude des Nématodes du cæcum des Éléphants, pris comme type d'un milieu très préservé des phénomènes de sélection, nous semble avoir pour caractéristiques :

1° l'abondance des espèces congénériques;

2° l'existence de formes intermédiaires qui semblent permettre une interprétation précise de l'évolution du groupe;

3° l'abondance des formes tératologiques.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) *Ann. Parasit.*, **30**, 1956 (sous presse).

(2) *Bull. Soc. Zool. France*, **80**, 1955, p. 314.

(3) *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, **81**, 1950, p. 25.

BIOLOGIE. — *La reine d'*Apis mellifica *et les constructions cirières.* Note (*) de M. **Roger Darchen**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Réaumur dans son Ouvrage : *Mémoires pour servir à l'histoire des Insectes*, tome V, désireux de connaître le rôle de la reine dans les constructions des Abeilles, en arrive à conclure que les Abeilles sans reine, même en grand nombre, ne construisent pas à moins de posséder quelques cellules royales operculées; même dans ce cas, les constructions sont faibles.

1. Dans des nuclei vitrés sur deux faces, mesurant 19×17×6 cm pour les petites populations, 49×21×9 cm pour les grandes, j'ai introduit diverses quantités d'Abeilles seules ou en présence de reines fécondes, vierges ou mortes. Les jeunes Abeilles étaient sorties d'un cadre de couvain en éclosion, mis dans une étuve à 30°. Les insectes étaient nourris avec du sirop de sucre et de miel au moyen d'abreuvoirs.

Les résultats, résumés dans le tableau ci-après, nous indiquent : 1° une augmentation du nombre des Abeilles nécessaires pour obtenir des constructions depuis la reine féconde jusqu'à la reine morte en passant par la reine vierge; 2° une absence de construction avec des Abeilles orphelines. D'autre part, il m'était possible d'observer les premiers alvéoles avec des Abeilles âgées de 6 jours; 3° l'existence d'un « nombre limite » d'Abeilles au-dessous duquel disparaît la fonction constructrice.

Je n'ai pas obtenu de résultats différents lorsque les cagettes étaient ouvertes et installées sur une terrasse en plein air.

2. Une reine, séparée de ses compagnes au moyen de deux fins grillages situés à 1 cm l'un de l'autre dans une même cagette, n'est plus capable d'induire une construction.

Constructions obtenues dans les cagettes introduites dans une étuve à 30°.

Nombre d'abeilles.	Sans reine.	Reine morte.	Reine vierge.	Reine féconde.
0 à 25.......	Néant	Néant	Néant	Néant
26 à 50.......	»	»	»	»
51 à 75.......	»	»	Construction	Construction
76 à 100......	»	»	»	–
101 à 200......	»	»	–	Construction
201 à 300......	»	Construction	Construction	–
301 à 400......	»	»	–	Construction
401 à 500......	»	–	–	–
501 à 600......	»	–	–	–
601 à 700......	»	–	–	–
701 à 800......	»	–	–	–
801 à 900......	»	–	–	Construction et ponte
901 à 1000.....	»	–	–	–

3. Une reine vivante insérée au milieu d'une paroi établie entre deux cagettes accolées (expériences du type Butler) amène une construction du côté de la tête et absolument rien du côté du thorax et de l'abdomen.

4. Cependant, à l'intérieur de petites ruches, capables de contenir trois cadres Dadant et un nourrisseur de même taille, j'obtiens de belles bâtisses (des cellules mâles en général) en l'absence de couvain et de cellule royale. Il me faut cependant une très forte population comprise entre 5 000 et 10 000 insectes, un nourrissement abondant en sirop de sucre (1,5 l tous les jours). Il paraît donc y avoir ici :

1° Une relation entre l'amassage « hoarding » de sirop et les constructions puisque les Abeilles sont loin de consommer tout le sirop qu'elles mettent en réserve;

2° Une relation entre le volume du contenant, la population et les constructions. Dans ce dernier cas, il me sera peut-être possible d'obtenir prochainement des bâtisses de cire avec des populations plus faibles en réduisant la capacité de la ruchette par des divisions.

Quelle est la signification de ces résultats ?

Je pense que :

1° La présence de la reine induit la formation de grappes cirières indispensables à l'édification de tout rayon, en favorisant peut-être, une interattraction entre les constructeurs;

2° Une régulation intervient au sein des grappes populeuses d'Abeilles orphelines, fortement nourries, par le déclenchement possible d'une interattraction stable et durable parmi les insectes (*cf.* Lecomte).

Quel est le mode d'action de la reine ? On doit évoquer, sans conteste, l'intervention d'une substance sécrétée par la reine et distribuée aux

ouvrières, puisque, dans les expériences précédentes, la reine isolée était toujours visible et pouvait être sentie par les cirières. Je me plais enfin à indiquer le parallélisme entre ces résultats et ceux de Pain sur l'action réductrice de l'ectohormone de la reine sur les ovaires des ouvrières.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

BIOLOGIE. — *L'action des solutions hyposodiques sur les potentiels cellulaires de tissu cardiaque de Mammifères.* Note (*) de MM. **Édouard Coraboeuf** et **Masanori Otsuka**, présentée par M. Léon Binet.

La théorie ionique, proposée dès 1949 par A. L. Hodgkin et B. Katz ([1]) et développée depuis par l'École anglaise et de nombreux autres chercheurs [([2]), ([3]), etc.] suppose la membrane excitable peu perméable au repos pour les ions sodium, alors qu'elle le devient grandement au moment de la pointe du potentiel d'action.

Cette théorie s'est trouvée vérifiée pour le tissu nerveux myélinisé ou non [fibre géante de Céphalopodes ([1])], [fibre isolée du sciatique de la Grenouille ([3])], ainsi que pour le tissu cardiaque [fibres du tissu conducteur isolé de Mammifères ([4])]. Mais elle ne s'applique pas au cas du muscle de Crustacés ([9]).

A titre d'exemple, si la valeur absolue du potentiel de pointe, ou inversion de potentiel, est de 40 mV dans la solution physiologique normale, elle doit en principe tomber à 3 mV environ, c'est-à-dire pratiquement s'annuler dans une solution ne contenant que le quart du sodium normal.

Des recherches antérieures ([5]), ([6]) ayant déjà montré que des différences existent entre l'activité électrique des différents tissus cardiaques, il nous a paru intéressant de rechercher si d'autres différences ne pouvaient pas se manifester entre tissu conducteur et tissu myocardique sous l'influence d'une diminution de la teneur en sodium du milieu extérieur. En ce qui concerne le myocarde de Batraciens, A. J. Brady ([8]), en 1956, semble avoir trouvé une relation en accord avec la théorie ionique, mais jusqu'à présent, aucun renseignement n'apparaît dans la littérature concernant l'activité électrique du tissu myocardique de Mammifères, baigné dans un liquide pauvre en sodium.

Nous nous sommes adressés, pour étudier ce problème, à des ventricules de Cobaye et nous avons fait agir sur ce matériel des solutions appauvries en Na^+. Dans chaque cas, le NaCl manquant était remplacé par une quantité convenable de chlorure de choline. L'activité électrique a été enregistrée à l'aide de microélectrodes intracellulaires.

Résultats. — 1° *Milieu contenant* 25 % *du* Na^+ *normal.* — L'action d'un tel milieu est schématisée par la figure 1. Le potentiel d'action normal (à gauche) a une amplitude de 109 mV. Le potentiel de membrane est de 77 mV, l'inversion de potentiel de 32 mV. Les tracés suivants représentent des potentiels d'action en milieu hyposodique enregistrés après des durées indiquées par les chiffres surmontant chaque réponse. Chaque potentiel est enregistré dans une fibre différente, la microélectrode étant à chaque fois ressortie de la fibre pour obtenir la ligne zéro.

On constate : *a.* que l'amplitude de l'inversion de potentiel n'est pratiquement pas modifiée par un séjour de 45 mn dans la solution hyposodique; *b.* que le potentiel de membrane paraît augmenter très légèrement; *c.* que la durée du potentiel d'action s'allonge notablement. L'absence d'effet sur l'inversion de potentiel pourrait être due à l'existence d'une couche conjonctive épicardique s'opposant à la libre diffusion des ions. Il ne paraît pas en être ainsi puisqu'une solution contenant 2,42 g/l de KCl provoque en 3 mn sur la même préparation (*fig.* 2), une dépolarisation et un raccourcissement du potentiel d'action (P. A.) analogue à ce que l'on observe sur d'autres tissus cardiaques [ventricule de Tortue ([10])].

2° *Milieu contenant* 5 % *du* Na^+ *normal.* — Une expérience de ce type est représentée figure 3 (tracé supérieur). On constate : *a.* le maintien de l'amplitude de l'inversion de potentiel et du potentiel de membrane pendant les 20 premières minutes ainsi qu'un raccourcissement progressif du P. A.; *b.* à partir de 20 mn d'action, une chute brutale du potentiel de membrane et de l'amplitude du potentiel d'action, ceci jusqu'à inexcitabilité totale de la préparation (l'absence de toute réponse apparaît pour un potentiel de membrane de 60 à 65 mV).

3° *Milieux ne contenant pas de* Na^+ (*fig.* 3, tracés inférieurs). — Les effets observés sont analogues à ceux du paragraphe précédent mais ils apparaissent plus tôt.

Au moment du retour au liquide physiologique normal, le potentiel d'action semble dans les deux cas, récupérer plus rapidement que le potentiel de membrane. L'inversion de potentiel paraît prendre temporairement de ce fait une amplitude supérieure à l'amplitude initiale.

Discussion et conclusion. — Les résultats ci-dessus paraissent s'accorder avec certaines expériences récentes de Weidmann sur le cœur de Tortue ([7]). Par contre, ils s'opposent aux résultats de Brady obtenus sur le cœur de Grenouille ([8]).

Ils mettent en évidence une nouvelle différence de comportement entre tissu conducteur et tissu myocardique : alors que les effets observés sur le premier de ces tissus sont en accord avec la théorie ionique telle qu'elle est ordinairement admise, ceux observés sur le second sont partiellement

en désaccord avec cette théorie. En effet : 1° la diminution d'amplitude du potentiel d'action en fonction de la concentration extérieure en Na^+ ne suit pas la relation proposée par la théorie; 2° le potentiel d'action

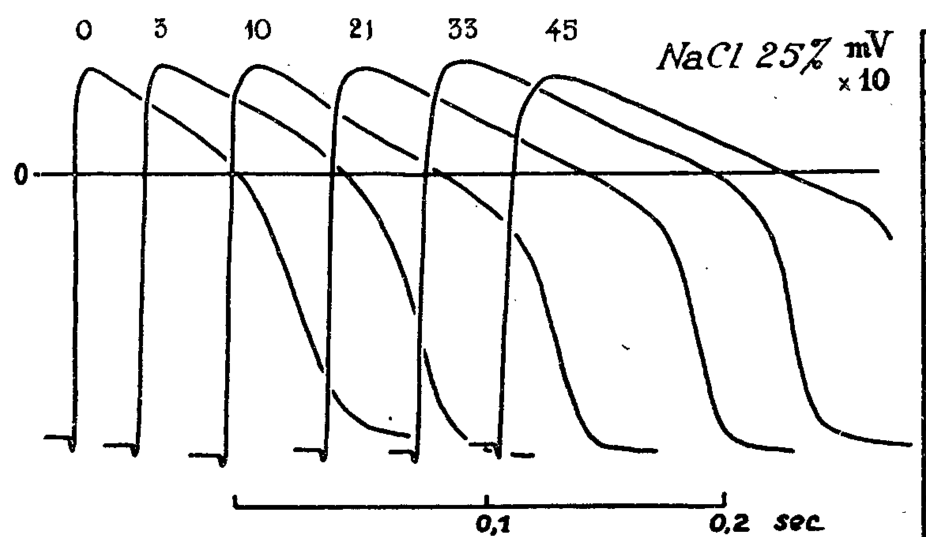


Fig. 1.

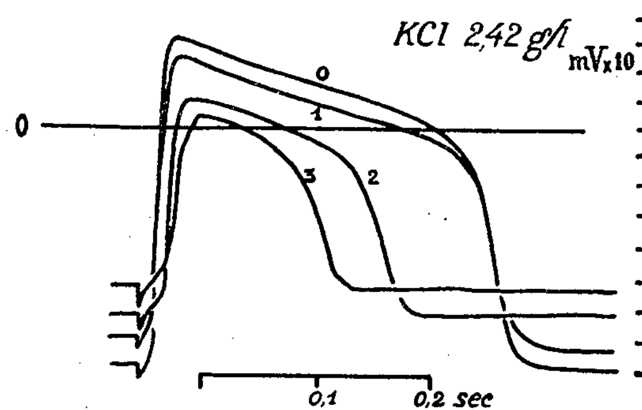


Fig. 2.

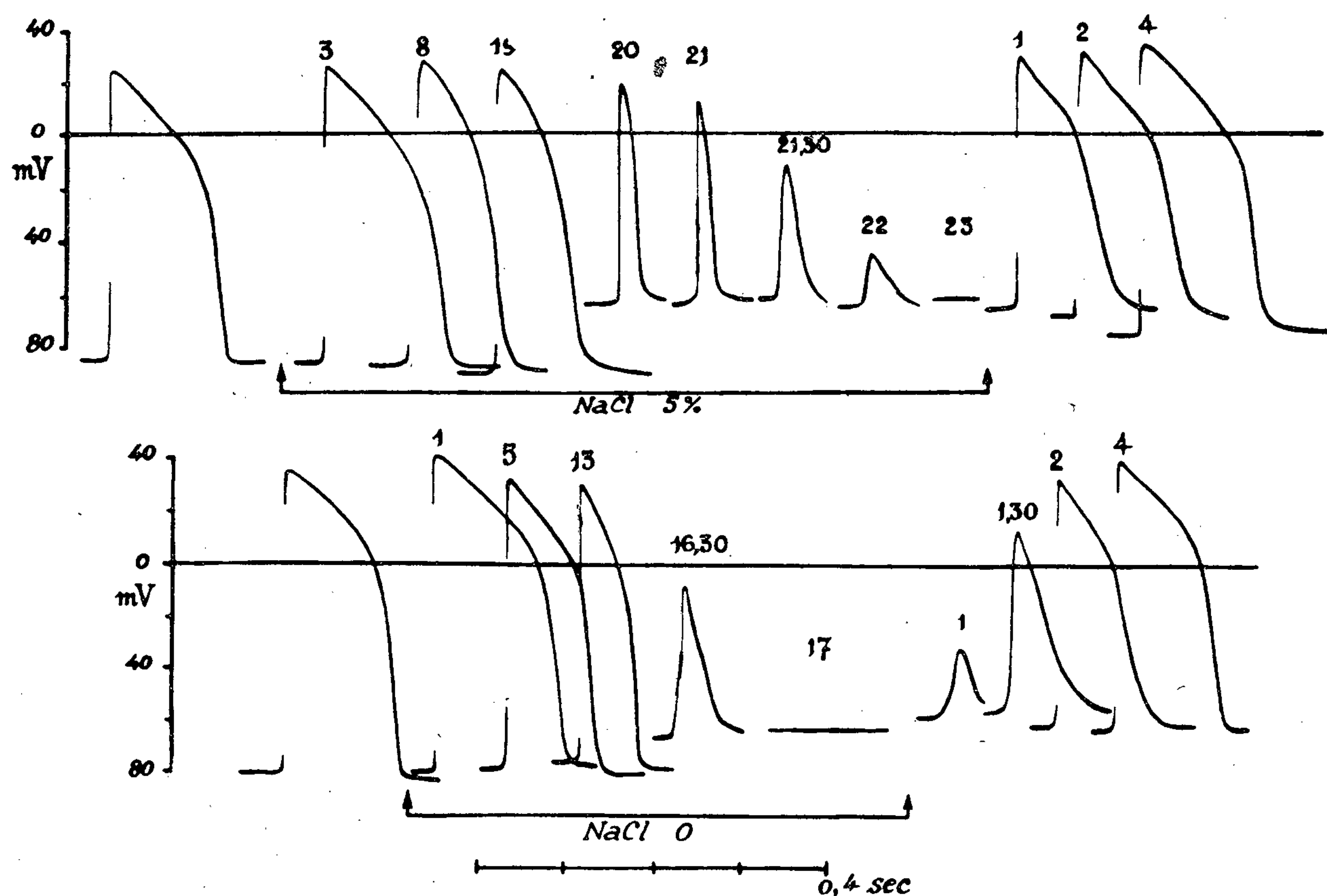


Fig. 3.

Fig. 1. — Action sur le ventricule de Cobaye d'une solution contenant 25 % de la concentration normale en sodium. Le temps d'action de cette solution (en minutes) est indiqué par les chiffres placés au-dessus de chaque potentiel d'action.

Fig. 2. — Action sur la même préparation et dans les mêmes conditions que ci-dessus, d'une solution physiologique enrichie en potassium (2,42 g/l).

Fig. 3. — *En haut* : Action d'une solution contenant 5 % de la concentration normale en sodium. *En bas* : Action d'une solution sans sodium.

Dans tous les cas, le sodium manquant est remplacé par la quantité équivalente de choline.

Le temps d'action de chaque solution, ainsi que le temps d'action de la solution physiologique normale, lors du retour aux conditions initiales, sont indiqués en minutes par les chiffres placés au-dessus de chaque potentiel d'action.

semble s'allonger dans les solutions faiblement hyposodiques et se raccourcit notablement dans les solutions fortement hyposodiques; 3° les milieux fortement hyposodiques exercent sur l'amplitude du P. A. un effet tardif accompagné d'une dépolarisation importante.

Ces effets sont à rapprocher de ceux décrits par Fatt et Katz (9) sur le muscle de Crabe. Le comportement du myocarde ventriculaire de Cobaye paraît en quelque sorte intermédiaire entre celui de la plupart des tissus étudiés jusqu'à présent et celui très curieux et très différent du tissu musculaire de Crustacés. Il n'est pas impossible que cette particularité soit en relation avec l'existence d'un plateau très durable, normal dans le cas du muscle cardiaque et facile à faire apparaître dans le cas du muscle de Crustacés.

(*) Séance du 9 juillet 1956.
(1) *J. Physiol.*, **108**, 1949, p. 37.
(2) W. L. Nastuk et A. L. Hodgkin, *J. cell. comp. Physiol.*, 35, 1950, p. 39
(3) A. F. Huxley et R. Stämpfli, *J. Physiol.*, **112**, 1951, p. 496.
(4) M. H. Draper et S. Weidmann, *J. Physiol.*, **115**, 1951, p. 74.
(5) E. Coraboeuf, R. Distel et J. Boistel, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1927.
(6) E. Coraboeuf, R. Distel et J. Boistel, *Congr. intern. Microphysiol.*, Paris, 1956.
(7) S. Weidmann, Communication personnelle.
(8) *Ann. New-York Acad. Sc.* 1956 (sous presse).
(9) P. Fatt et B. Katz, *J. Physiol.*, **120**, 1953, p. 171.
(10) S. Weidmann, *J. Physiol.*, **132**, 1956, p. 157.

BIOLOGIE. — *Ponte du Chardonneret induite, en toutes saisons, par l'injection de gonadotrophine équine.* Note (*) de M. **Léon Vaugien**, présentée par M. Léon Binet.

La femelle du Chardonneret — *Carduelis elegans* (L. S.) — présente un cycle reproducteur bien tranché. La période de ponte s'étend de mai à la mi-juillet; en août l'ovaire revient au repos tandis que la « mue annuelle » s'installe. La pause sexuelle se prolonge jusqu'au printemps suivant, toutefois il convient de souligner que l'appareil génital subit, tout au long de la mauvaise saison, une lente évolution caractérisée par l'augmentation modérée mais continue des poids de la gonade et de l'oviducte et par la *croissance graduelle des follicules ovariens* dont les tailles sont échelonnées.

— Je me propose de montrer que l'injection de gonadotrophine sérique de Jument gravide peut réactiver totalement l'ovaire du Chardonneret pendant la mauvaise saison et que la rapidité de la réponse est liée à l'état initial de la gonade testé par le diamètre folliculaire maximum (1).

— Vers le milieu de septembre, des femelles âgées d'un an au moins, par conséquent adultes, reçurent 150 U. I. tous les trois jours. A ce moment,

de même qu'en octobre et novembre, les témoins présentaient un état involutif accentué : poids moyen de l'ovaire 3,5 mg; taille folliculaire maximum 400 à 480 μ; poids moyen de l'oviducte 3 mg.

Parmi les six femelles soumises aux injections intramusculaires, quatre furent sacrifiées vers trois semaines : l'ovaire, faiblement activé, portait des follicules dont la taille n'excédait pas 1 000 μ; l'oviducte était peu développé (moyenne 9 mg). Après 36 et 41 jours de traitement, les deux femelles épargnées donnèrent chacune un œuf; l'autopsie, pratiquée dès la ponte, révéla un ovaire muni de 1 ou 2 follicules orangés pouvant atteindre 7 mm et un oviducte hypertrophié (502 et 530 mg).

— En janvier, les mêmes injections furent administrées à deux groupes de femelles dont l'un venait d'être illuminé 16 h par jour, durant un mois, à l'aide d'un tube fluorescent de 40 W émettant une lumière blanche. A ce moment, les femelles illuminées manifestaient sur les témoins une stimulation restreinte (2) mais indéniable : poids moyen de l'ovaire 11 mg contre 6 mg; moyenne des maxima folliculaires 1 100 μ contre 600 μ; poids moyen de l'oviducte 8 mg contre 3,5 mg. Les femelles préalablement éclairées réagirent rapidement aux injections : trois d'entre elles, sacrifiées après deux semaines, offraient un ovaire très développé (moyenne 310 mg) dont certains follicules mesuraient 7 mm; l'oviducte était fortement dilaté (moyenne 380 mg); entre le 19e et le 25e jour, trois femelles donnèrent un œuf.

Parmi les femelles soumises d'emblée au traitement hormonal, celles sacrifiées vers deux semaines révélaient une stimulation certaine, mais modérée, la taille des follicules restant inférieure à 1 600 μ; la poursuite des injections déclencha la ponte de deux femelles entre quatre et cinq semaines; une femelle dont l'utérus contenait un œuf mourut alors.

— D'autres femelles, constamment demeurées à la lumière naturelle, reçurent des injections en mai, période qui marque le début des pontes dans la nature. Le traitement entraîna une prompte réaction : trois femelles pondirent entre le 17e et le 23e jour; chez cinq autres, autopsiées peu après, l'ovaire portait de 2 à 6 follicules orangés de diamètre maximum 7 mm; l'oviducte était toujours fortement hypertrophié (440 à 680 mg). Par contre, les témoins présentaient une activité réduite analogue à celle des femelles examinées en janvier, après l'illumination : ovaire 18 mg; taille folliculaire maximum 1 060 μ; oviducte 9 mg.

Conclusions. — *a. Durant le repos sexuel d'automne, d'hiver et du début de printemps, les injections de gonadotrophine équine stimulent fortement l'ovaire du Chardonneret et peuvent déclencher la ponte;*

b. La vitesse de la réaction s'accroît de l'automne au printemps et se trouve constamment en rapport avec la taille initiale du plus gros follicule ovarien, taille qui augmente régulièrement avec l'avancement de la mauvaise saison;

c. La lumière artificielle dispensée en hiver provoque une activation modérée de la gonade semblable à celle constatée naturellement dans la première moitié du printemps; l'injection consécutive de gonadotrophine équine donne une réponse accélérée, ce qui atteste de nouveau une corrélation entre la rapidité de la réaction et la taille initiale maximum des follicules ovariens;

d. Les différences dans les durées de traitement nécessaires au déclenchement de la ponte semblent la conséquence des propriétés intrinsèques de la croissance de l'ovocyte : la ponte est plus rapide lorsque l'ovocyte est déjà parvenu à un stade plus avancé de la vitellogénèse;

e. L'augmentation de la longueur des jours, au printemps, est un facteur de la stimulation génitale; la permanence de la réceptivité ovarienne, suggère que la régression estivale relève d'une déficience du mécanisme gonado-stimulant dans lequel est impliquée la préhypophyse.

J'ai enregistré des résultats comparables avec les femelles de Moineau domestique, de Cini, de Bruant, de Verdier.

Notons que G. M. Riley et E. Witschi (1938) [1] avaient relaté la très faible réactivité, en automne, de l'ovaire du Moineau soumis aux injections gonadotropes; mes expériences, tout en confirmant ce fait, révèlent que la ponte peut cependant être obtenue à cette époque chez toutes les espèces nidicoles utilisées.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) J'ai décrit des faits analogues chez le Moineau domestique. *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 89, fasc. 1, 1955, p. 1-15.

(2) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2253.

(3) *Endocrinology*, 23, 138, p. 618-624.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de l'estérification par l'acide myristique sur les effets respiratoires de la benzylmorphine.* Note (*) de MM. **Hubert-Yves Cotereau** et **Louis Dhennin**, présentée par M. René Souèges.

Après estérification de la benzylmorphine par l'acide myristique, l'action de cet alcaloïde sur la respiration se trouve inversée.

Ayant constaté que l'estérification par les acides gras entraîne certaines modifications des propriétés pharmacologiques des alcaloïdes, nous avons comparé les effets que des doses inframortelles d'une part du chlorhydrate de benzylmorphine, d'autre part de chlorhydrate de myristyl-benzylmorphine exercent sur la respiration du Chien anesthésié par le chloralose. Nous avons pu ainsi constater que l'injection intraveineuse de 2 mg/kg, soit de chlorhydrate de benzylmorphine, soit de chlorhydrate de myristyl-benzylmorphine, amène très rapidement la mort de l'animal par paralysie

respiratoire. Mais, si l'on injecte dans les veines des doses inférieures à cette dose mortelle, les effets respiratoires sont différents suivant qu'on fait agir le chlorhydrate de benzylmorphine ou le chlorhydrate de myristyl-benzylmorphine. Avec le premier, la dose active minimale produit déjà une diminution nette de l'activité respiratoire. Au contraire, avec le second, non seulement la dose minimale active, mais même des doses

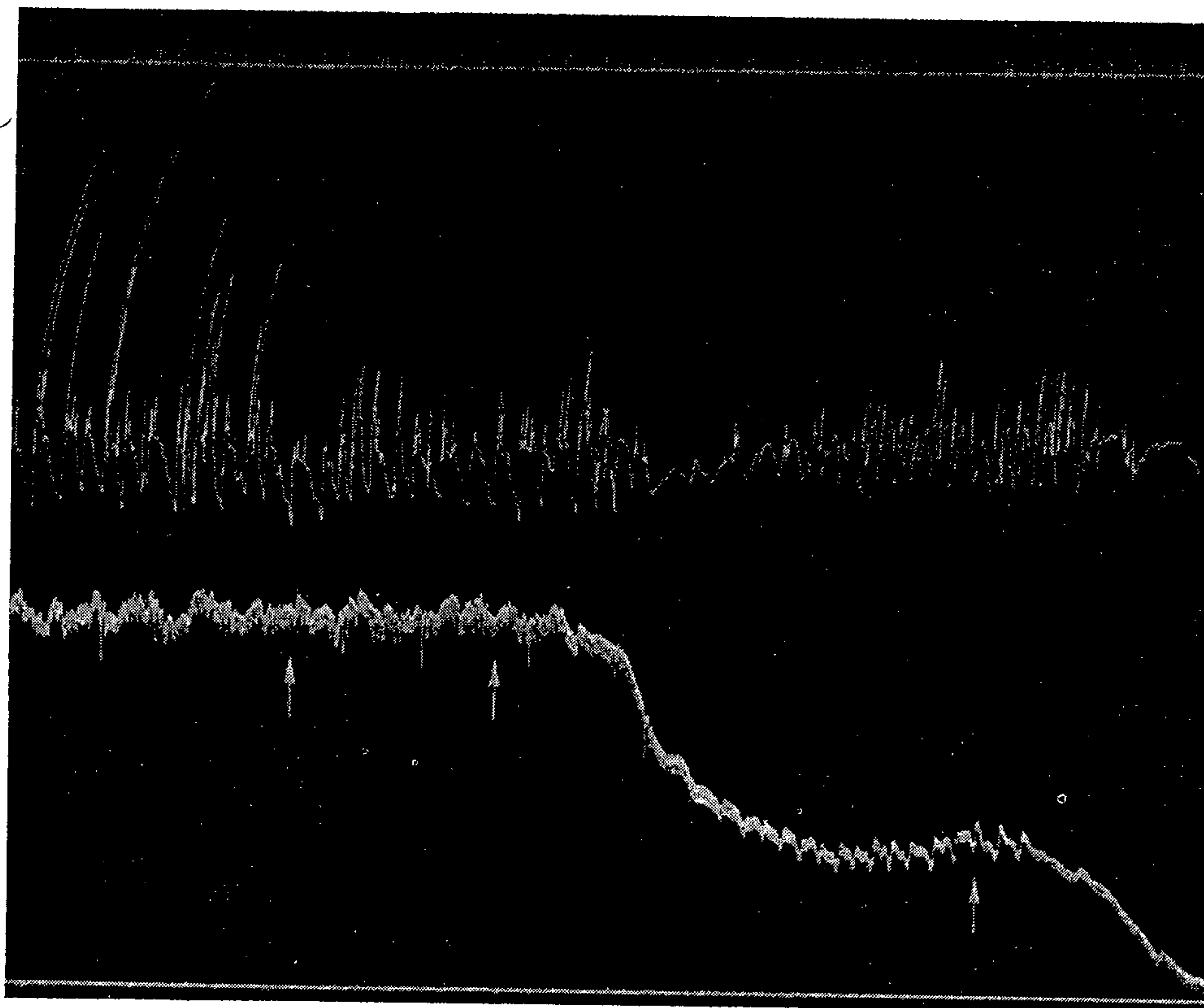


Fig. 1. — Chienne de 9 kg, anesthésiée par le chloralose.
1re ligne : Temps en secondes.
2e » Mouvements respiratoires.
3e » Pression carotidienne.
4e » Repère de la pression à 2 cm de Hg.
On a injecté dans la saphène : à la 1re flèche 0,125 mg, à la 2e 0,25, à la 3e 0,50 mg de chlorhydrate de benzylmorphine par kilogramme
Tracé réduit à 45 %.

plus fortes entraînent une augmentation, tant de l'amplitude que de la fréquence des mouvements respiratoires. C'est ainsi que dans une expérience, l'injection de 0,5 mg de myristyl-benzylmorphine par kilogramme a presque doublé la fréquence des mouvements respiratoires qui ont passé de 12 à 22 par minute, cependant qu'elle accroissait d'environ 50 % l'amplitude de ces mouvements qui s'est élevée de 19 à 31. Dans un autre essai, l'amplitude et la fréquence des mouvements respiratoires se sont également accrues à la suite de l'injection de 0,125 mg/kg. Après cette injection, suivie de deux autres, l'une de 0,25 mg, la troisième de 0,50 mg/kg,

la fréquence des mouvements respiratoires est passée de 23 à 38 par minute, cependant que leur amplitude s'élevait de 18 à 32.

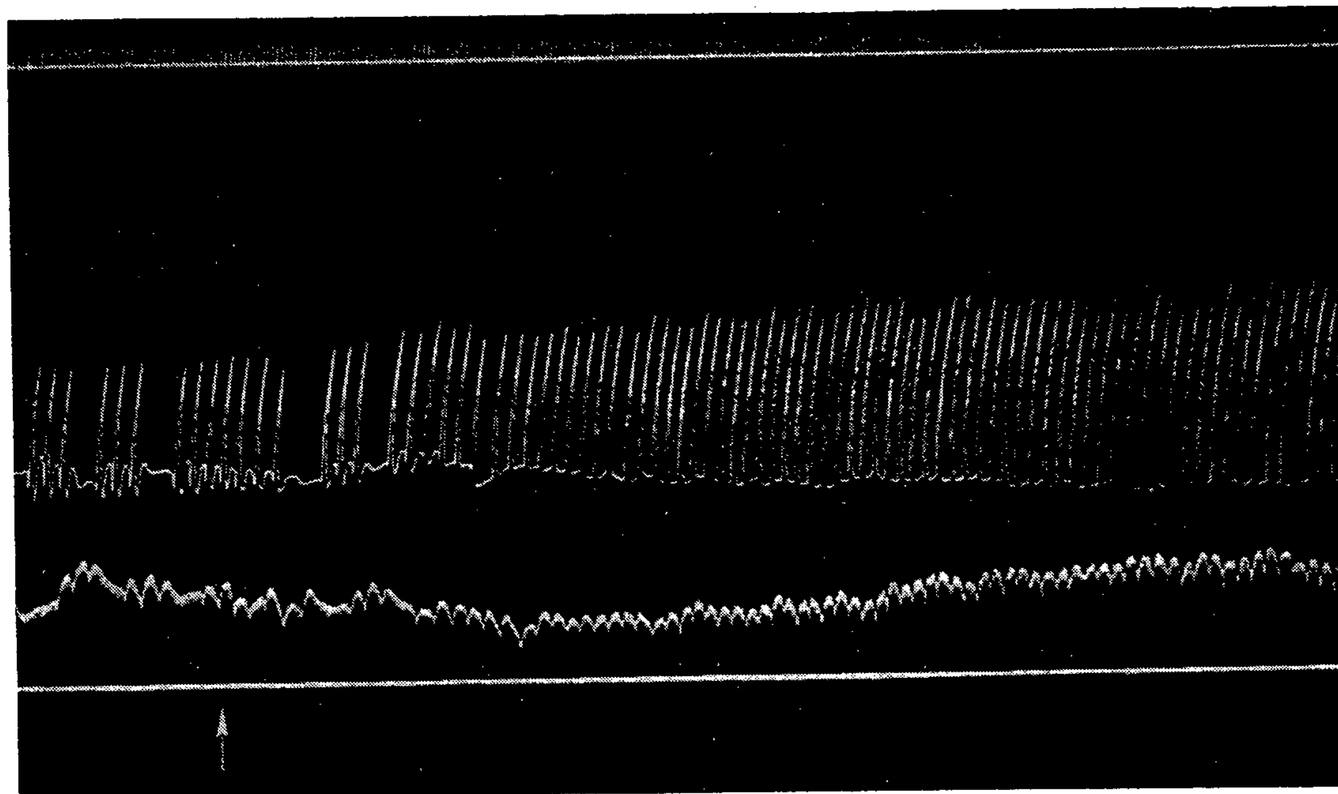


Fig. 2. — Chienne de 14 kg, anesthésiée par le chloralose.
Mêmes enregistrements que pour la figure 1, mais le repère de la pression est à 12 cm de Hg.
On a injecté dans la saphène 0,5 mg de chlorhydrate de myristyl-benzylmorphine par kilogramme.
Tracé réduit à 45 %.

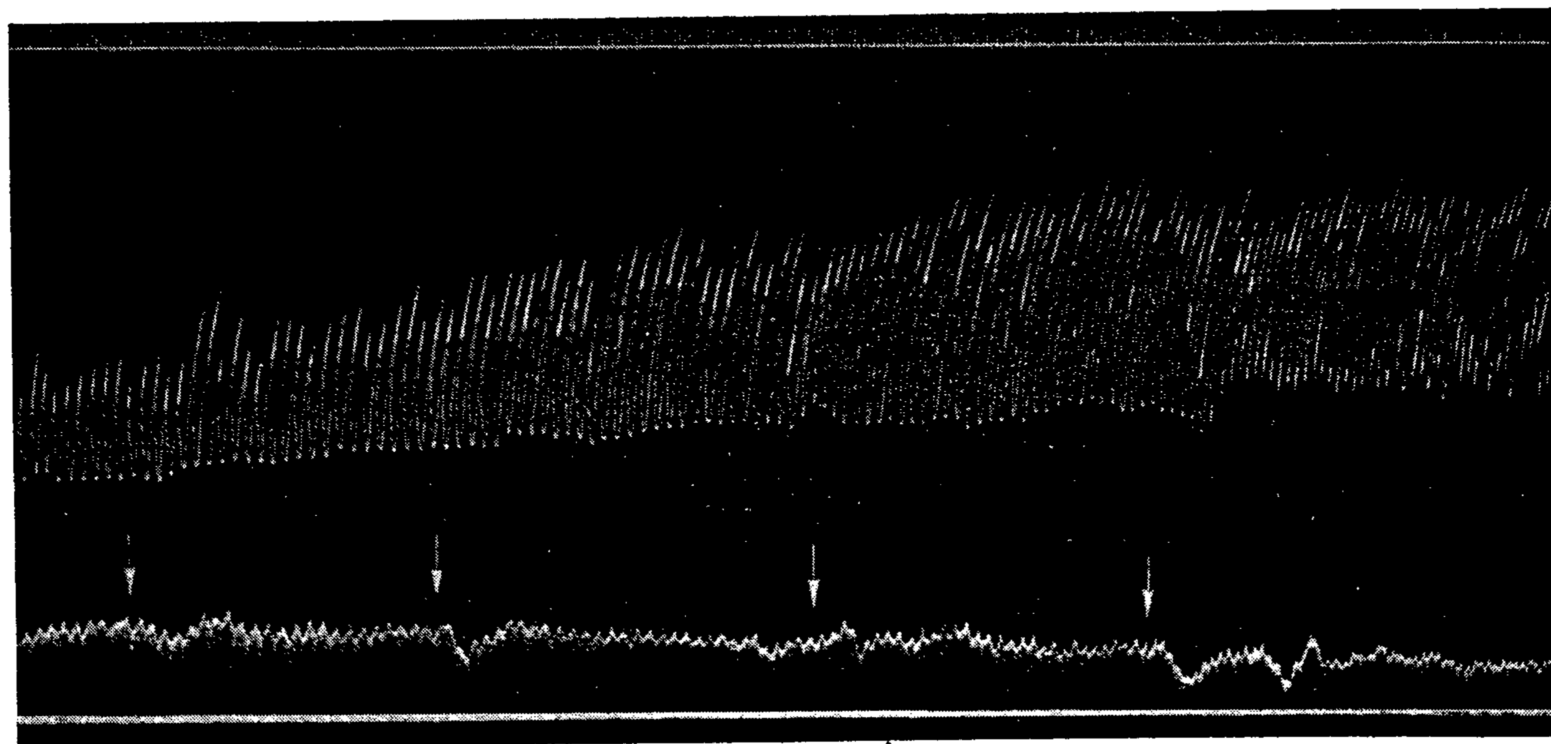


Fig. 3.
Mêmes enregistrements que pour les figures 1 et 2, mais le repère de la pression est à 14 cm de Hg.
On a injecté dans la saphène : à la 1re flèche 0,0625 mg, à la 2e 0,125 mg, à la 3e 0,25 mg, à la 4e 0,50 mg de chlorhydrate de myristyl-benzylmorphine par kilogramme.
Tracé réduit de 45 %.

L'estérification par l'acide myristique de la benzylmorphine entraîne donc une très grande modification de l'activité respiratoire de cette dernière,

puisque les doses inframortelles de la première excitent nettement la respiration, alors que celles de la seconde la dépriment.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de quelques calculs rénaux ou vésicaux par diverses méthodes spectrographiques.* Note de M[lles] **Raymonde Lagrange** et **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Raoul Combes.

Diagrammes de rayons X, spectres d'absorption infrarouges et spectres d'émission d'arc ont permis de préciser la composition de divers calculs humains ou animaux, avec des indications sur l'ordre de grandeur des constituants.

Nous avons employé les méthodes suivantes :

Étude par diffraction aux rayons X : radiogrammes Debye-Scherrer obtenus dans une chambre spectrographique avec ou sans monochromateur, en utilisant le rayonnement Kα du cuivre.

Examen des spectres d'absorption infrarouges : enregistrements effectués à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer à double faisceau, muni d'un prisme en chlorure de sodium; les bandes sont enregistrées entre 5 et 15 μ, c'est-à-dire entre 2 000 et 650 cm^{-1}.

Examen, dans la région comprise entre 2 300 et 5 900 Å, des spectres d'émission, obtenus par excitation à l'arc entre électrodes de charbon (courant continu 110 V, substance placée dans une cavité de l'anode).

Minéralogistes ou médecins ont déjà étudié bien des calculs, au microscope polarisant et aux rayons X; mais ces derniers, s'ils apportent une confirmation intéressante et parfois nécessaire, ne peuvent à eux seuls donner des indications complètes : en effet, les substances constitutives sont souvent mal cristallisées et un certain nombre de diagrammes, malgré un temps de pose prolongé, ne montrent que peu de raies, ou des raies floues. Par ailleurs, si le calcul est formé de plusieurs composés minéraux — et c'est souvent le cas — on peut n'obtenir que les raies du produit dominant, ce qui conduit à des erreurs d'interprétation. Cependant, étant donnée la minime quantité de substance que cette méthode nécessite, elle reste précieuse, en particulier pour l'étude des diverses zones des concrétions.

Les spectres infrarouges ont été peu utilisés jusqu'à présent; ils nous donnent pourtant, dans la majorité des cas, des indications plus précises; ce sont des spectres moléculaires et l'on peut obtenir d'aussi bonnes courbes, que le produit soit ou ne soit pas cristallin; dans le cas de mélanges, même une faible quantité de l'un des corps peut être mise en évidence. En ce qui concerne les calculs, les constituants les plus fréquents, phosphates, carbonates et oxalates, se manifestent nettement par des bandes

occupant des positions différentes; le phosphate tricalcique, dont la bande principale culmine vers 1 032 cm^{-1}, se distingue même du phosphate ammoniacomagnésien, culminant vers 990 cm^{-1}, et le déplacement du maximum donne un ordre de grandeur des proportions relatives de ces deux corps.

Dans un certain nombre de calculs, en particulier dans la plupart des calculs humains, nous avons observé des mélanges d'oxalates de calcium (whewellite et weddellite), d'oxalates et de phosphate tricalcique, avec ou sans phosphate ammoniacomagnésien, avec ou sans carbonate de calcium (calcite), ou alors un mélange de phosphate tricalcique et de phosphate ammoniacomagnésien. Il semble que les calculs animaux soient plus fréquemment formés d'un seul de ces corps et que les oxalates y soient plus rares que dans les calculs humains. Nous avons pu examiner deux calculs de cystine pure chez le Chien.

Une quinzaine d'entre ces concrétions ont été soumises au contrôle d'une analyse spectrographique d'émission en vue de faciliter l'interprétation des spectres infrarouges et des diagrammes X ou de les vérifier. Les spectres obtenus ne donnent aucune indication concernant les combinaisons ou les structures; ils ne peuvent renseigner que sur la nature des éléments présents, à l'exception de la plupart des métalloïdes, de l'ammonium et des composés organiques exempts de substances minérales. En dehors des constituants principaux, nous avons pu mettre en évidence la présence d'impuretés non décelables par les techniques précédentes. Grâce à la conjonction des trois méthodes — sans oublier évidemment l'examen au microscope polarisant, qui n'est guère utilisable que pour les oxalates et les sédiments bien cristallisés — nous avons pu donner des ordres de grandeur relatifs pour les substances en mélange.

Quelques-uns des résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-après.

Il n'est pas fait mention dans le tableau du sodium ni du cuivre, décelables dans tous les calculs étudiés, dans une proportion ne dépassant guère 10^{-2} pour Na et 10^{-5} pour Cu. Nous avons trouvé une trace d'argent ($n\ 10^{-5}$) dans un calcul humain (14) et des traces de manganèse ($n\ 10^{-4}$) dans un calcul intestinal de Cheval, qu'il nous a semblé intéressant de faire figurer dans le tableau. Nous avons remarqué que l'on rencontre plus fréquemment le plomb à des doses appréciables dans les calculs humains, dont la constitution est par ailleurs plus complexe; peut-être l'alimentation omnivore et l'absorption d'eau circulant dans des canalisations en plomb pourraient-elles être responsables de ces faits.

Voici, à titre d'exemple, le détail des résultats donnés par l'utilisation simultanée des méthodes indiquées ci-dessus pour un calcul humain (11).

TABLEAU

	Ca	Mg	Fe	Pb	P	Si	Indications données par les rayons X et l'infrarouge
Calcul humain (1)	////	+	·	○	○	—	oxalate de Ca (oxal. A ou whewellite)
Calcul humain (2)	////	++	·	—	++	—	oxalate de Ca (oxal. A) un peu de phosphate tricalcique
Calcul humain (3) — cristaux externes	////	+	·	⊙	+	—	oxalates de Ca dominent (surtout oxal. C ou weddellite)
Calcul humain (3) — partie centrale	////	+	·	·	++	—	oxalates de Ca un peu de phosphate tricalcique
Calcul rénal humain (10)	////	////	⊙	·	////	·	phosphate tricalcique phosphate NH_4Mg
Calcul rénal humain (11)	////	////	·	—	////	—	phosphate tricalcique phosph. NH_4Mg - calcite
Calcul humain (14)	////	////	·	—	////	—	phosphate tricalcique phos. NH_4Mg - oxalates de Ca
Calcul vésical de Chienne	+	////	○	○	////	⊙	phosphate NH_4Mg
Calcul uréthral de Chien	+	////	⊙	⊙	////	⊙	phosphate NH_4Mg
Calcul uréthral de Chien	---	---	◌	◌	◌	---	cystine (< 1% mat. minérales)
Calcul rénal de Chat	+	////	·	⊙	////	—	phosphate NH_4Mg
Sédiments urinaires d'Ane	////	++	⊙	·	○	—	calcite. un peu de CO_3Mg
Calcul intestinal de Cheval	·	////	—	○	////	·	phosphate NH_4Mg
limites de sensibilité (⊙) :	$10^{-6}/10^{-5}$	$10^{-6}/10^{-5}$	$10^{-5}/10^{-4}$	$10^{-5}/10^{-4}$	$10^{-3}/10^{-2}$	$10^{-4}/10^{-3}$	

Signes conventionnels utilisés dans le tableau :

o inférieur à la limite de sensibilité pour la méthode employée;
· traces très faibles;
— traces (de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3});
\+ quantités plus appréciables (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2});
++ de l'ordre de 1 à 10 %;
hachures : constituant principal.

Au microscope polarisant, on ne voit que des amas cryptocristallins ou microcristallins, mais non déterminables; on n'observe pas d'oxalate Aux rayons X, nous n'avons pu obtenir un diagramme utilisable qu'avec une chambre mise au point par A. J. Rose [1] (chambre Seeman-Bohlin à focalisation ponctuelle); ce diagramme nous a montré que le phosphate ammoniacomagnésien domine et qu'il y a du phosphate tricalcique, mais celui-ci, moins cristallin, est peu visible sur les clichés. Les spectres infrarouges mettent en évidence la présence de calcite, de phosphate ammoniacomagnésien et de phosphate tricalcique, ces deux derniers en quantités peu différentes; ils révèlent de plus que la partie interne est moins riche en

phosphate tricalcique que la partie externe; une reconstitution du spectre à partir de produits purs a donné un enregistrement quasi identique pour 10 % de calcite, 40 % de phosphate tricalcique et 50 % de phosphate ammoniacomagnésien, ce qui doit correspondre à la constitution de la partie externe du calcul. L'analyse spectrographique montre que Mg, Ca et P sont des constituants principaux, qu'il y a près de 10^{-3} de Pb et environ 1 % de Na.

Ainsi se manifeste l'apport de chaque méthode à la connaissance de la composition des calculs.

(1) *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 1955, p. 449-460.

PHARMACOLOGIE. — *Analogies et différences entre les actions pharmacodynamiques du potassium, du rubidium et du césium.* Note (*) de MM. **René Hazard**, **Jacques-R. Boissier**, **Jean Hazard** et Mme **Paule Mouillé**, présentée par M. Léon Binet.

Potassium, rubidium et césium présentent d'étroites analogies dans les actions physiologiques qu'ils exercent : les deux premiers sont les plus proches voisins et il est pratiquement impossible de les différencier qualitativement. Le césium s'en écarte surtout par son caractère plus agressif pour le myocarde.

L'étroite parenté chimique des trois métaux alcalins voisins dans le groupe I de la classification périodique nous a fait rechercher une éventuelle analogie entre leurs actions physiologiques.

Nous avons comparé les effets qu'ils exercent sur l'intestin isolé, sur le cœur et les vaisseaux.

Intestin isolé du Rat. — Les chlorures de potassium, de rubidium et de césium exercent une action contracturante identique du point de vue qualitatif et de mécanisme également complexe, à la fois parasympathomimétique et musculaire. En effet la contracture qu'ils provoquent est en général augmentée par l'ésérine, la néostigmine, le diisopropylfluorophosphonate et la pilocarpine, diminuée par l'atropine; et d'autre part réduite par la papavérine. Elle est supprimée aussi plus ou moins régulièrement par le calcium et par le lithium; ce dernier se sépare ainsi des trois métaux alcalins « lourds ».

Cœur et vaisseaux. — *a. Cœur isolé de Grenouille.* — Les trois ions exercent des effets dépressifs qui présentent d'étroites analogies. L'arrêt qu'ils provoquent est réversible par lavage au liquide de Ringer, ou par addition au bain de chlorure ou de camphosulfonate de calcium, de chlorure de strontium et de chlorure de lithium.

On doit noter qu'il faut 15 à 20 fois plus de césium pour obtenir les effets dépressifs obtenus avec le potassium et le rubidium.

b. Auricule isolé du Lapin. — Le potassium et le rubidium se conduisent de la même façon qu'au niveau du cœur de Grenouille. La dépression par le césium par contre s'accompagne de contractions anarchiques isolées et n'est pas combattue par ClLi.

c. Cœur et pression du Chien. — Chez le Chien anesthésié au chloralose, l'action hypertensive artérielle s'observe régulièrement avec ClK et ClRb lorsque ceux-ci sont administrés par la voie intraveineuse (dose optimum par kilogramme : 15 mg de ClK, soit 7,8 mg de potassium, soit 0,200 méquiv; 30 mg de ClRb, soit 21,7 mg de rubidium, soit 0,259 méquiv). Avec le chlorure de césium l'action est moins régulière. Aussi avons-nous préféré comparer les trois ions en injectant les solutions de chlorures dans l'artère rénale vers la surrénale, l'aorte abdominale étant momentanément pincée. Cette technique permet d'objectiver plus facilement une éventuelle action adrénalinogène. L'hypertension s'observe à la suite de l'injection de 3 mg/kg de ClK (soit 1,8 mg/kg de potassium, soit 0,046 méquiv), 6 mg de ClRb (soit 4,3 mg de rubidium, soit 0,050 méquiv) et 20 à 120 mg de ClCs (soit 15,8 à 95 mg de césium, soit 0,119 à 0,714 méquiv). La plus grande part de l'hypertension doit être rapportée à l'action adrénalinogène : en effet l'augmentation tensionnelle est augmentée par la cocaïne et la spartéine; elle est inversée par l'yohimbine et l'inversion ainsi réalisée est en partie supprimée par la spartéine dont l'injection permet d'observer un retour partiel de l'hypertension adrénalinique initiale. La surrénalectomie double supprime presque complètement l'hypertension, mais laisse cependant persister une légère action avec chacun des trois métaux alcalins.

Le césium provoque, outre l'action tensionnelle décrite ci-dessus, une action dépressive sur le rythme et l'amplitude cardiaque. Cette action n'est pas d'origine vagale, car elle n'est pas modifiée par la vagotomie double, ni diminuée par l'atropine ou les ganglioplégiques tels la spartéine.

L'étude électrocardiographique permet d'attribuer au césium une action toxique directe pour le myocarde.

d. Électrocardiogramme. — Les tracés que nous avons enregistrés chez le Chien (et aussi le Lapin) pendant la perfusion de ClK, ClRb, ClCs offrent des analogies certaines : les troubles de la repolarisation (surélévation de l'onde T) sont précoces et plus ou moins durables suivant l'ion perfusé : fugaces pour K, durables pour Cs; dépression sino-auriculaire puis rythme idioventriculaire.

Le rubidium parfois, le césium régulièrement déterminent des troubles du rythme plus importants que ceux produits par le potassium. Ces troubles sont caractérisés par l'apparition de plusieurs foyers d'excitation ventriculaire alors que ce foyer est unique dans le cas du potassium.

Potassium, rubidium et césium présentent d'étroites analogies dans les actions physiologiques qu'ils exercent : les deux premiers sont les plus proches voisins et il est pratiquement impossible de les différencier qualitativement. Le césium s'en écarte surtout par son caractère plus agressif pour le myocarde.

Il existe donc entre ces trois métaux alcalins des parentés pharmacodynamiques très étroites mais aussi des différences secondaires d'actions d'ordre qualitatif et quantitatif.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

ÉPIDÉMIOLOGIE. — *Lysotypes ubiquitaires, exotiques et rares du bacille typhique.* Note de MM. **Pierre Nicolle, Jean-François Vieu** et Mlle **Gisèle Diverneau** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'observateur européen peut distinguer suivant leur distribution géographique trois catégories de lysotypes de *Salmonella typhi* : les lysotypes ubiquitaires, fréquents en Europe et présents presque partout; les lysotypes exotiques, abondants dans certaines régions, mais absents ou très rares en Europe; enfin les lysotypes rares ou trop nouveaux pour que leur répartition soit suffisamment connue.

En 1938, Craigie et Yen ont montré qu'un bactériophage, lytique pour la plupart des bacilles typhiques possédant l'antigène Vi et dépourvu d'activité sur les bacilles Vi négatifs, le phage Vi II, était doué d'un pouvoir exceptionnel d'adaptation : en régénérant ce phage sur un grand nombre de souches du même germe, ils ont obtenu diverses « préparations bactériophagiques », dont chacune, utilisée à la plus grande dilution encore efficace sur la souche correspondante, était spécifique d'un groupe de souches. Chaque groupe représente un type bactériophagique (ou lysotype) du bacille typhique. Actuellement, on compte 44 lysotypes, dont 33 sont officiellement reconnus par le Comité international de la Lysotypie des Bactéries entériques et 11 sont à l'étude.

A côté de son utilité pratique en épidémiologie locale, la lysotypie présente, sur un plan beaucoup plus général, un très grand intérêt, car elle montre que, si la fièvre typhoïde est à peu près la même partout, les bacilles typhiques sont souvent, suivant les régions considérées, fort dissemblables par certains de leurs caractères. En outre, il apparaît que le brassage des lysotypes dans le monde est encore loin d'être achevé et cette circonstance est éminemment favorable aux observations concernant les déplacements et les imbrications des grands courants endémo-épidémiques de cette affection.

Les données qui ont servi à la rédaction de cette Note proviennent,

d'une part du Mémoire de notre regretté maître A. Felix [2] sur la distribution des lysotypes du bacille typhique en Allemagne (Est et Ouest), Australie, Canada, Danemark, États-Unis d'Amérique, Grande-Bretagne, Hollande, Inde, Indonésie, Irlande, Italie (Nord, Centre, Sud), Jamaïque, Norvège, Portugal, Roumanie, Union Sud-Africaine, Yougoslavie (Belgrade, Zagreb); d'autre part, de travaux publiés par les Centres nationaux de Hongrie, Pologne et Tchécoslovaquie. Enfin, et surtout, nous avons fait état de nos propres observations portant sur plus de 6 000 souches lysotypables de *Salmonella typhi* reçues de janvier 1950 à avril 1956 par le Centre français de Lysotypie et provenant de 26 pays situés dans les cinq parties du monde : France, Allemagne (Hambourg, Wuppertal), Autriche, Espagne, Sardaigne, Grèce, Maroc, Algérie, Tunisie, Afrique occidentale Française, Afrique équatoriale Française, Congo Belge, Éthiopie, Madagascar, Turquie, Iran, Vietnam, Japon, Guyane Française, Tahiti, Guadeloupe, Martinique, Mexique, Venezuela, Pérou et Nouvelle Calédonie.

D'après ces résultats, l'observateur européen peut distinguer, du point de vue de leur origine géographique, trois catégories de lysotypes :

1° les lysotypes ubiquitaires, fréquents en Europe et presque toujours présents dans les pays où la lysotypie a été pratiquée. Ce sont les lysotypes A, B_1, B_2, B_3, C_1, D_1, E_1, F_1, N, O, T, 28 (Scholtens), 29 (Borman) et le groupe I + IV formé de cultures Vi positives insensibles aux 44 préparations adaptées du phage Vi II;

2° les lysotypes exotiques, abondants dans certaines régions, mais absents ou très rares en Europe. Ce sont les lysotypes C_2 (ancien 30, Anderson), assez commun en Afrique du Nord et Sardaigne; D_2 (Indonésie, Vietnam, Japon, Afrique du Nord); D_6 (Afrique du Nord, Afrique Noire, Vietnam, Pérou); G (Est du Congo Belge, Madagascar, Iran, Inde, Indonésie, Vietnam, Cuba); H (Vietnam); J (Afrique du Nord, Égypte, Afrique occidentale Française, Indonésie, Inde, Vietnam, Japon); K (Afrique du Nord, Inde, Vietnam, États-Unis); L_1 et L_2 (Afrique du Nord, surtout Maroc et plus spécialement région de Fez); M [Iran, Inde, Indonésie, Vietnam, Japon et pays à immigration japonaise et chinoise, en particulier Chili [3], Pérou [4] et Cuba [5]].

Enfin, certains sous-types du lysotype A déterminés par notre méthode de lysotypie auxiliaire sont également exotiques. C'est le cas notamment du sous-type Maracaïbo qui n'a été identifié jusqu'à présent qu'au Venezuela, aux Antilles Françaises, à la Guyane Française et en Afrique Noire (Afrique occidentale Française et Union Sud-Africaine);

3° les lysotypes rares ou à répartition encore incomplètement connue. Beaucoup d'entre eux paraissent exotiques. Citons notamment les lysotypes C_3 (ancien 33, Desranleau, C_2) trouvé plusieurs fois en Afrique du Nord, Afrique occidentale Française et Vietnam); C_4 (Wilson et Edwards)

trouvé 7 fois en Afrique occidentale Française; D_4 (Afrique du Nord, Vietnam); D_5 (Afrique du Nord, Madagascar); E_3 (Desranleau) trouvé 12 fois au Vietnam, 1 fois en Iran; E_4 (Desranleau) fréquent au Canada, assez rare en Europe, en Afrique du Nord et au Vietnam; F_2 (Afrique du Nord, Canada); 25 (Lie Kian Joe) assez fréquent en Indonésie et au Vietnam, plus rare en Hollande où il semble avoir été importé d'Indonésie; 26 (Clark) qui semble très fréquent au Mexique (6) et au Pérou; 35 (Wilson et Edwards) fréquent au Mexique; enfin 37 (Nicolle et Brautl), trouvé 6 fois au Vietnam.

(1) Avec l'assistance technique de Mme Jacqueline Brault et Mlle Anne-Marie du Plessis.

(2) *Bull. Org. Mond. Santé*, 13, 1955, p. 109-170.

(3) A. Felix, Communication personnelle d'après les observations du Docteur Etchebarne, Santiago.

(4) Souches envoyées par le Docteur Gardini-Tuesta (Lima).

(5) Souches envoyées par le Docteur Curbelo (La Havane).

(6) Souches envoyées par le Docteur Varela (Mexico).

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Réactions inflammatoires provoquées expérimentalement dans le foie des Céphalopodes décapodes.* Note de MM. **Antoine Jullien, Jean Cardot, Jean Ripplinger** et Mlle **Denise Claudey**, présentée par M. Léon Binet.

Nos expériences ont porté sur la Seiche (*Sepia officinalis* L.). On sait que, chez cette espèce, le foie est une glande volumineuse de couleur brun clair, placée à la partie antéro-dorsale du sac viscéral, sous la coquille; il est formé de deux parties symétriques par rapport au plan sagittal et il est traversé, longitudinalement, dans sa partie médiane, par l'œsophage surmonté dorsalement par l'aorte. Des travées conjonctives émanant de la capsule qui entoure la glande s'enfoncent parfois assez profondément à son intérieur, ébauchant une division en lobes des moitiés droite et gauche.

Les cellules de l'épithélium hépatique, de structure et de fonctions variables (1) sont réparties en acini plus ou moins serrés les uns contre les autres.

Une atteinte, même légère, portée à l'intégrité du foie, est suivie d'une réaction inflammatoire intense dont les éléments figurés sont représentés uniquement par les cellules sanguines, toutes d'un même type, le leucocyte à granulations éosinophiles, mais, ici, le schéma réactionnel est imposé par la disposition en acini de la glande.

Comme agents irritants, nous avons utilisé, soit un très petit cristal de cantharidine, soit un minuscule tampon de coton imbibé de formol

dilué qu'on insère dans la partie antérieure et dorsale de la glande, sous son enveloppe conjonctive.

Après des intervalles de temps compris entre un et cinq jours, les animaux sont sacrifiés; des fragments de foie, découpés dans les parties adéquates, sont fixés et les coupes sont colorées par divers procédés.

Dans l'analyse du processus inflammatoire déclenché, il importe de considérer : 1° la topographie des vaisseaux d'où émigrent les éléments réactionnels, les leucocytes; 2° leurs voies d'accès dans la zone traumatisée après leur issue des vaisseaux; 3° leur évolution.

1° Les leucocytes réactionnels proviennent des vaisseaux de l'enveloppe conjonctive du foie, aussi des vaisseaux intraglandulaires et également, pour une fraction importante, de ceux situés dans la cloison conjonctive placée entre les deux moitiés de la glande; cette dernière région où l'œsophage et l'aorte se trouvent inclus, est très richement vascularisée et elle est toujours fortement infiltrée de leucocytes, même lorsque le traumatisme est minime; elle constitue la zone préférentielle d'apport leucocytaire.

2° Ces éléments arrivent au niveau des points lésés par les travées de cette zone médiane, par celles de la capsule et par les interstices qui séparent les acini.

3° Le jeu des leucocytes et leur évolution s'observent, dans les meilleures conditions, lorsque l'agression est très modérée; même dans ce cas, il se produit un envahissement leucocytaire très dense, de toute la région en contact avec le corps étranger, avec une irradiation à assez grande distance de ce dernier. Le processus est déjà très appréciable après 24 h et il offre les caractéristiques suivantes : les leucocytes se répandent autour des acini et les entourent étroitement; ils tendent à les enkyster et ils subissent des transformations d'autant plus marquées que l'acinus est dans un état de dévitalisation plus poussé. Si l'acinus est peu touché, les leucocytes se disposent en une ou deux couches à sa périphérie, où ils conservent les caractères structuraux qu'ils présentent dans le sang circulant et qui sont ceux de la forme mobile : sphériques, noyau en bissac, grains éosinophiles inaltérés. Si l'atteinte de l'acinus est un peu plus forte, la couche enveloppante se densifie et s'accroît en épaisseur, par arrivée de nouveaux leucocytes dont un certain nombre pénètrent à l'intérieur des cellules épithéliales; quant aux éléments constitutifs du kyste, ils s'ordonnent en strates concentriques en même temps qu'ils subissent des modifications calquées sur celles observées antérieurement par l'un de nous [2], lors des inflammations développées au niveau du derme : passage progressif de la forme sphérique à une forme très allongée, en fuseau, ayant l'allure d'un fibroblaste, à noyau coiffé de deux languettes cytoplasmiques inégales, contenant un petit nombre de grosses granulations éosinophiles résultant

de la fusion des granulations initiales. Si l'acinus est à son maximum de dégénérescence, ses cellules font place à un magma constitué par une masse de noyaux leucocytaires pycnotiques, plongés dans une nappe acidophile résultant de la coalescence des cytoplasmes et dans laquelle on distingue quelques plages avec des granulations non modifiées. Le kyste périphérique s'est encore accru en épaisseur, mais ses éléments les plus évolués contiennent toujours de rares grosses granulations : ils restent, en quelque sorte, à un stade de préfibroblaste.

De telles transformations semblent irréversibles; le leucocyte allongé est une forme d'immobilisation; sous cet état, il est incapable de reprendre sa forme arrondie.

En résumé, une agression même faible du foie, chez les Céphalopodes décapodes, déclenche une forte réaction inflammatoire dont l'aspect morphologique est lié à la structure de la glande hépatique et conditionné par la présence des acini; les éléments en sont une série de petits abcès dont chacun correspond à un acinus et qui sont encapsulés par les leucocytes éosinophiles évoluant de la forme sphérique mobile à une forme d'arrêt préfibroblastique.

(1) L. Cuénot, *Arch. Zool. expér. gén.*, 7, 1907-1908, p. 227.
(2) A. Jullien, *Comptes rendus*, **186**, 1928, p. 526.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1956

(*suite*).

Recent advances in variational theory in the Large, by MARSTON MORSE, in *Proceedings of the International Congress of Mathematicians*, 1950; 1 fasc. 25 cm.

The Fréchet variation and a generalization for multiple Fourier series of the Jordan test, by MARSTON MORSE, WILLIAM TRANSUE, in *Rivista di Matematica della Universita di Parma*, 1, n°s 3-18, 1950. Universita di Parma; 1 fasc. 26 cm.

Trends in analysis, by MARSTON MORSE, in *Journal of the Franklin Institute*. Vol. 251, n° 1, 1951; 1 fasc. 24 cm.

The existence of Pseudoconjugates on Riemann Surfaces, by MARSTON MORSE, JAMES JENKINS, in *Fundamenta Mathematicae*. T. XXXIX. Warszawa, Polska Akademia Nauk, 1952; 1 fasc. 24 cm.

The generalized Fréchet variation and Riesz-Young-Hausdorff type theorems, by MARSTON MORSE, WILLIAM TRANSUE. Estratto di *Rendiconti del Circolo matematico di Palermo*. Serie II, Tomo II, 1953; 1 fasc. 24,5 cm.

Curve Families F^* Locally the level curves of a Pseudoharmonic Function, by JAMES JENKINS, MARSTON MORSE. Extract from the *Acta mathematica*. Vol. 91, 1954; 1 fasc. 30,5 cm.

Conjugate nets on an open Riemann Surface, by JAMES JENKINS, MARSTON MORSE, in *Lectures on Functions of a Complex Variable*. The University of Michigan Press, 1955; 1 fasc. 23 cm.

Semi-normed vector spaces with duals of integral type, by MARSTON MORSE, WILLIAM TRANSUE. Extrait du *Journal d'analyse mathématique*. Vol. IV. Jérusalem, 1954-1955; 1 fasc. 26 cm.

Extraits du *Journal de mathématiques pures et appliquées*. Tome XIV, fasc. I, 1935 : *Instability and transitivity*, by MARSTON MORSE. Tome XXXV, fasc. I, 1956 : *La construction topologique d'un réseau isotherme sur une surface ouverte*, par MARSTON MORSE. Paris, Gauthier-Villars, 1935 et 1956; 2 fasc. 27 cm.

Extraits du *Bulletin of the american Mathematical Society*. Vol. XXIII, n° 3, 1916 : *Proof of a general Theorem on the linear dépendence of p analytic functions of a single variable*, by HAROLD MARSTON MORSE. Janv.-fév. 1929 : *The critical points of functions and the calculus of variations in the Large*, by MARSTON MORSE. Vol. XLIX, n° 2, 1943 : *Functional Topology*, by MARSTON MORSE. Vol. 53, n° 1, 1947 : *Topological Methods in the theory of functions of a complexe variable*, by MARSTON MORSE, MAURICE HEINS. Vol. 55, n° 10, 1949 : *L. S. Homotopy classes on the Topological image of a projective plane*, by MARSTON MORSE; 5 fasc. 24 cm.

Extraits de *Transactions of the American mathematical Society*. Vol. 30, n° 2, 1924 : *The foundations of a theory in the calculus of variations in the Large*. Vol. 33, n° 1930 : *The critical points of a function of n variables*, by MARSTON MORSE. Vol. 37, n° 1, 1935 : *Sufficient conditions in the problem of Lagrange without assumptions of Normalcy*, by MARSTON MORSE. Vol. 51, n° 2, 1942 : *Manifolds without conjugate points*, by MARSTON MORSE, G. A. HEDLUND ; 4 fasc. 27 cm.

Extraits de *American Journal of Mathematics*. Vol. LI, n° 2, 1929 : *Singular Points of Vector Fiels under General Boundary Conditions*, by MARSTON MORSE. Vol. LX, n° 4, 1938 : *Symbolic Dynamics*, by MARSTON MORSE, GUSTAV A. HEDLUND. Vol. LXII, n° 1, 1940 : *Symbolic Dynamics* II. *Sturmian trajectories*, by MARSTON MORSE, GUSTAV A. HEDLUND. Vol. LXIII, n° 4, 1941 : *The continuity of the area of harmonic surfaces as a function of the Boundary representations*, by MARSTON MORSE, C. TOMPKINS. Vol. LXXIV, n° 1, 1952 : *Contour equivalent pseudoharmonic functions and pseudo-conjugates*, by JAMES A. JENKINS, MARSTON MORSE ; 5 fasc. 25 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 JUILLET 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **MAURICE FRÉCHET** élu Membre de la Section de Géométrie le 14 mai 1956, en remplacement de M. **ÉMILE BOREL** décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les Sciences mathématiques et physiques.

M. le Président donne lecture du décret en date du 4 juillet 1956 approuvant son élection, il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

HYDRAULIQUE. — *Méthode analytique pour le calcul des chambres d'équilibre déversantes avec apport de débit au-dessous de l'étranglement.* Note (*) de MM. **LÉOPOLD ESCANDE** et **JEAN DIALINAS**.

Formules donnant les caractéristiques essentielles du fonctionnement d'une chambre d'équilibre déversante avec débit d'apport au-dessous de l'étranglement.

Dans un travail précédent ([1]), nous avons établi une méthode analytique pour le calcul approché des chambres d'équilibre déversantes dans lesquelles un débit d'apport Q_a est recueilli dans la chambre d'équilibre au-dessus de l'étranglement. Dans la présente Note, nous étudions le cas où l'injection du débit d'apport s'effectue au-dessous de l'étranglement. Nous considérons le cas de l'arrêt instantané complet du débit Q_0 absorbé par l'usine, dans le régime permanent initial. En nous limitant au cas d'un seuil de longueur infinie nous résumons les résultats obtenus dans cette étude : les notations utilisées sont les notations habituelles de la théorie des chambres d'équilibre.

En premier lieu, par la méthode graphique que nous avons indiquée ([2]), on détermine la valeur du débit Q_1 qui débouche du canal d'amenée à l'instant où le plan d'eau atteint la cote A du seuil du déversoir.

En second lieu, on étudie la phase du déversement.

Si l'on a

$$P_0 \frac{Q_a^2}{Q_0^2} > A,$$

un déversement subsiste, dans le régime permanent final, et le volume déversé est infini.

Si, au contraire, on a

$$P_0 \frac{Q_a^2}{Q_0^2} < A,$$

le déversement est limité.

Dans cette dernière hypothèse, trois cas sont à envisager selon les valeurs relatives du carré du débit d'apport Q_a^2 et de l'expression E définie par :

$$E = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{R_0}\right) A Q_0^2,$$

auxquels correspondent des expressions différentes de la durée totale $\theta = \theta' + \theta''$ du déversement, et du volume total déversé $\Omega_d = \Omega'_d + \Omega''_d$.

Le calcul conduit en effet à distinguer deux périodes dans le déversement : pendant la durée θ' correspondant au volume déversé Ω'_d le débit Q_c dans le canal d'amenée est positif, c'est-à-dire dirigé vers la chambre d'équilibre, alors qu'il est négatif pendant la durée θ'' à laquelle correspond le volume déversé Ω''_d.

Remarquons que θ' et Ω'_d demeurent les mêmes dans les trois cas et sont donnés par :

$$\theta' = T' \operatorname{arc\,tg} \frac{(P_0 + R_0) Q_1 \sqrt{\Delta'}}{\Delta' + \mu R_0 Q_a},$$

avec

$$\Delta' = (P_0 + R_0) A Q_0^2 + P_0 R_0 Q_a^2,$$

$$T' = \frac{L Q_0^2}{g f \sqrt{\Delta'}},$$

$$\mu = (P_0 + R_0) Q_1 + R_0 Q_a,$$

$$\Omega'_d = \frac{1}{R_0 + P_0} \left[\frac{L Q_0^2}{g f} \operatorname{Log} \left(\frac{\sqrt{\Delta'} + \mu u'}{\sqrt{\Delta'(1 + u'^2)}} \right) P_0 Q_a \theta' \right],$$

avec

$$u' = \frac{(P_0 + R_0) Q_1 \sqrt{\Delta'}}{\Delta' + \mu R_0 Q_a},$$

θ'' et Ω''_d sont donnés par des expressions différentes dans les trois cas.

Premier cas : $Q_a^2 > E$

$$\theta'' = \frac{T''}{2} \operatorname{Log} \left(\frac{A Q_0^2 + Q_a \sqrt{\Delta''}}{A Q_0^2 - Q_a \sqrt{\Delta''}} \right),$$

avec

$$\Delta'' = (P_0 - R_0) A Q_0^2 + P_0 R_0 Q_a^2,$$

$$T'' = \frac{L Q_0^2}{g f \sqrt{|\Delta''|}}$$

$$\Omega''_d = \frac{1}{P_0 - R_0} \left[(\sqrt{\Delta''} + P_0 Q_a) \theta'' + \frac{L Q_0^2}{g f} \operatorname{Log} \left(\frac{\sqrt{\Delta''} - P_0 Q_a}{\sqrt{\Delta''} - R_0 Q_a} \right) \right].$$

Deuxième cas : $Q_a^2 < E$:

$$\theta'' = T'' \operatorname{arctg}\left(\frac{\sqrt{-\Delta''}\,Q_a}{AQ_0^2}\right),$$

$$\Omega''_d = \frac{1}{R_0 - P_0}\,\frac{LQ_0^2}{gf}\left[\operatorname{Log}\left(\frac{AQ_0^2 + R_0 Q_a^2}{\sqrt{A^2 Q_0^4 - \Delta'' Q_a^2}}\right) - \frac{P_0 Q_a}{\sqrt{-\Delta''}}\operatorname{arctg}\left(\frac{\sqrt{-\Delta''}\,Q_a}{AQ_0^2}\right)\right].$$

Troisième cas : $Q_a^2 = E$:

$$\theta'' = \frac{LQ_0^2}{gf}\,\frac{R_0 - P_0}{R_0 P_0}\,\frac{1}{Q_a},$$

$$\Omega''_d = \frac{LQ_0^2}{gf}\left[\frac{1}{R_0 - P_0}\operatorname{Log}\left(\frac{R_0}{P_0}\right) - \frac{1}{R_0}\right].$$

Nous avons comparé les résultats obtenus par le calcul analytique d'une part, et la méthode graphique d'autre part, en considérant le cas d'une usine correspondant aux données suivantes :

$$A = 3\text{ m},$$

$$L = 4\,138\text{ m},\qquad P_0 = 8{,}5\text{ m},$$

$$f = 3{,}464\text{ m}^2,\qquad F = 5{,}55\text{ m}^2,$$

$$Q_0 = 8\text{ m}^3/\text{sec},\qquad R_0 = 10\text{ m}.$$

La concordance est très bonne comme le montre le tableau ci-dessous.

$R_0 = 10$ m.

Q_a (m³/s).	Q_{MG}.	Q_{MA}.	Écart (%).	θ_G.	θ_A.	Écart (%).	Ω_{dG}.	Ω_{dA}.	Écart (%).
0	7,04	7,02	−0,3	150	149,3	−0,47	375	370	−1,34
1,5	5,72	5,82	1,8	173	170,8	−0,7	447,5	451,15	0,82
3	4,55	4,53	−0,44	201,5	200,26	−0,62	525,5	515	−2
4	3,65	3,62	−0,83	252	250,75	−0,5	579	571,07	−1,38
4,5	3,16	3,18	0,6	318	333,6	5,0	606,3	589,5	−2,8

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 338 et **242**, 1956, p. 3021.

(2) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 185, 537 et 895.

THERMOCINÉTIQUE. — *Étude de la convection forcée de la chaleur, avec libération d'énergie calorifique par réaction chimique dans la couche limite.* Note (*) de MM. **Gustave Ribaud** et **Pierre Valentin**.

Une plaque de platine, chauffée électriquement, est placée dans un courant d'air chargé de faibles pourcentages en hydrogène. Son plan est parallèle à la direction du vent.

A la distance $x = 3$ cm du bord d'attaque, nous avons effectué l'exploration des couches limites :

1° Dynamique et des concentrations; à l'aide d'une sonde aplatie de 3 mm de large et de 0,25 mm d'épaisseur hors tout.

2° Thermique; à l'aide de couples thermoélectriques (de diamètre 0,1 mm), soit en B. T. E.-N. T. E., soit en constantan manganine, tendus parallèlement à la plaque.

Les figures 1 à 3 donnent les résultats obtenus pour une vitesse du fluide au loin $U_0 = 7$ m/s. Le nombre de Reynolds $\mathcal{R}_{u_0 x}$ est alors de l'ordre de 2.10^4. Nous sommes en régime laminaire. Les notations sont les suivantes :

y, distance à la paroi;

T, C, température (°C) du fluide et concentrations en hydrogène au point de cote y.

Les indices o correspondent aux conditions au loin et les indices p aux conditions à la paroi.

Pour les courbes (1) et (3) : $C_0 = 4,7$ % ; pour les courbes (4) : $C_0 = 2,9$ %. Les courbes (3) et (4) sont obtenues sans chauffage électrique de la plaque, la réaction dans la couche limite étant suffisante pour y maintenir une température élevée.

Les figures 1 à 3 mettent en évidence deux types de combustion [1].

1° Pour une température de plaque $T = 960°C$, les répartitions de températures (*fig.* 1) et de concentrations (*fig.* 2) sont données par les courbes (1).

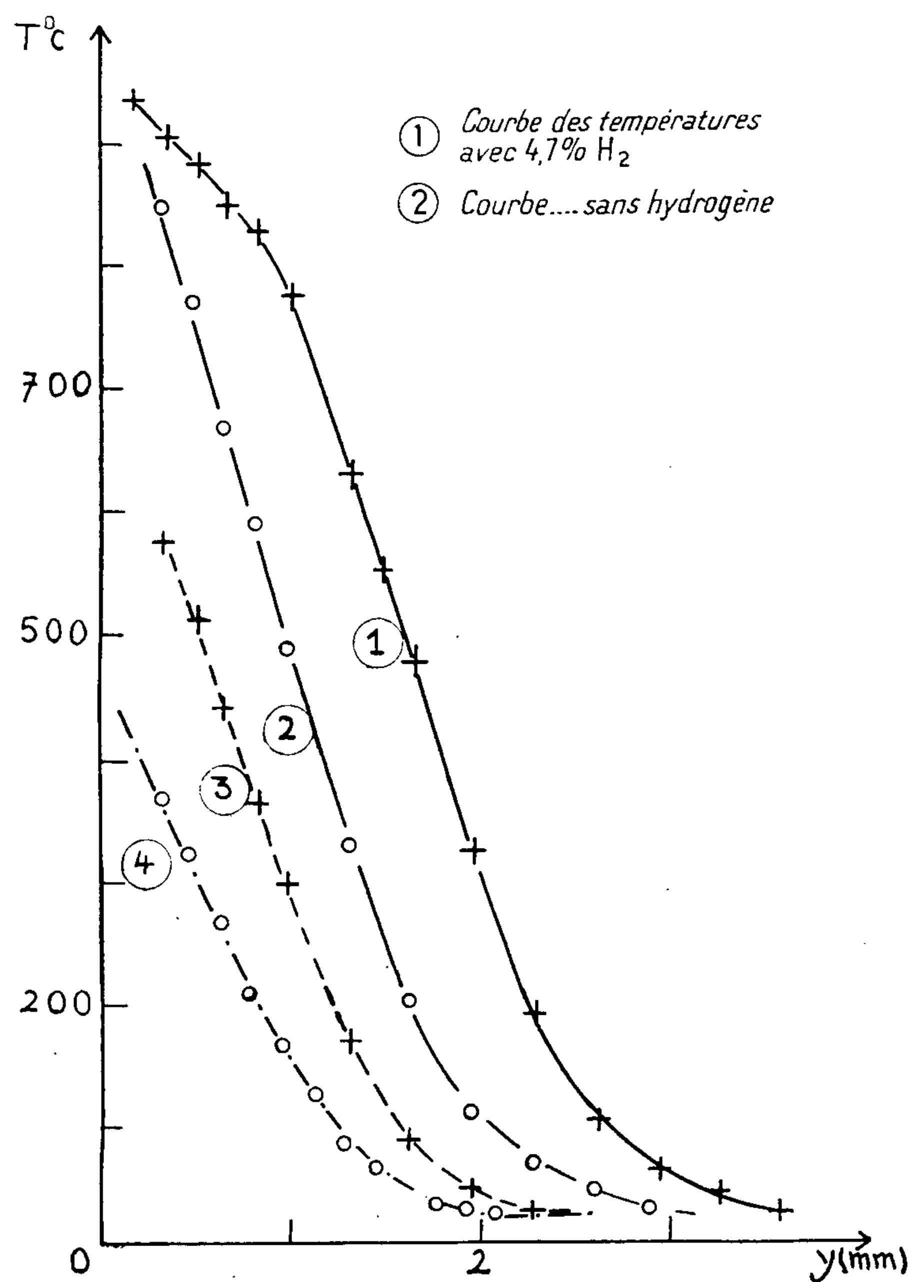


Fig. 1.

Partant de la frontière de la couche limite et nous dirigeant vers la plaque, nous obtenons (*fig.* 2) des concentrations qui se situent d'abord sur une courbe analogue à une courbe de diffusion.

A environ 1,5 mm de la plaque (ce qui correspond à une température d'environ 550°C), la courbe change d'allure, la combustion devenant pratiquement totale dans le premier millimètre au-dessus de la plaque.

Du fait de la combustion, la forme de la courbe de répartition des températures diffère nettement, dans l'intervalle 960-550°C, de celle [courbe (2)] obtenue avec de l'air pur, dans les mêmes conditions de vitesse au loin et de température de plaque. La réaction chimique, au voisinage de la plaque, a pour effet d'accroître très notablement la température du fluide.

2° Pour une température de plaque $T_p = 480°C$, les profils de répartition des températures et des concentrations sont donnés par les courbes (4).

Ici, les concentrations se situent sur une courbe de diffusion pure jusqu'à la plaque. La répartition des températures présente la même allure que celle obtenue dans les mêmes conditions avec de l'air pur.

La réaction s'effectue donc, ici, en phase hétérogène; il y a combustion

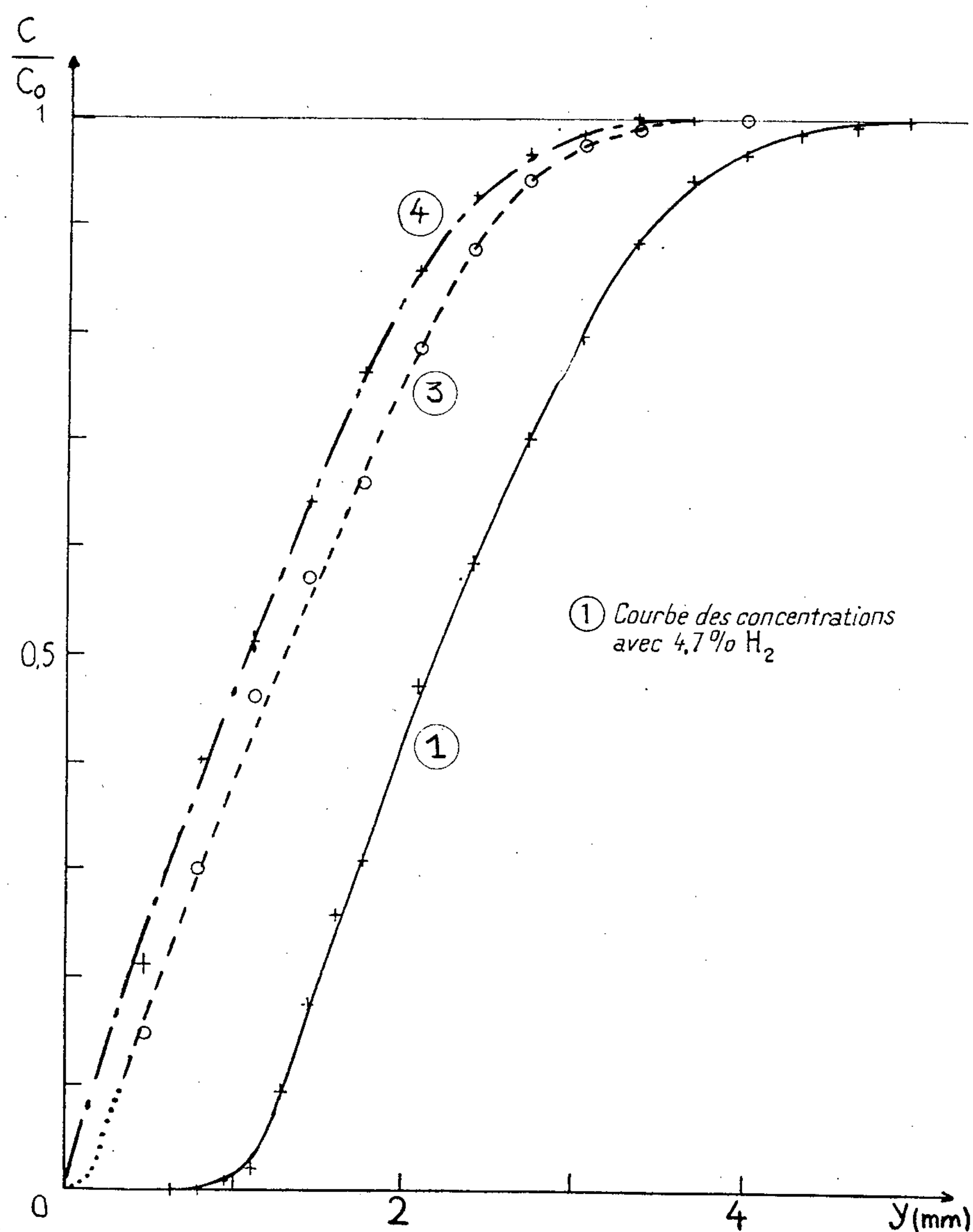


Fig. 2.

catalytique, sur la plaque, des molécules d'hydrogène qui y arrivent par diffusion.

On observe également que l'affinité des profils des températures $[\theta/\theta_0 = (T_p - T)/(T_p - T_0)$ en fonction de $y]$ et des concentrations (*fig.* 3), par rapport à l'axe des ordonnées, se conserve malgré la variation des propriétés physiques du fluide avec la température dans la traversée de la couche limite.

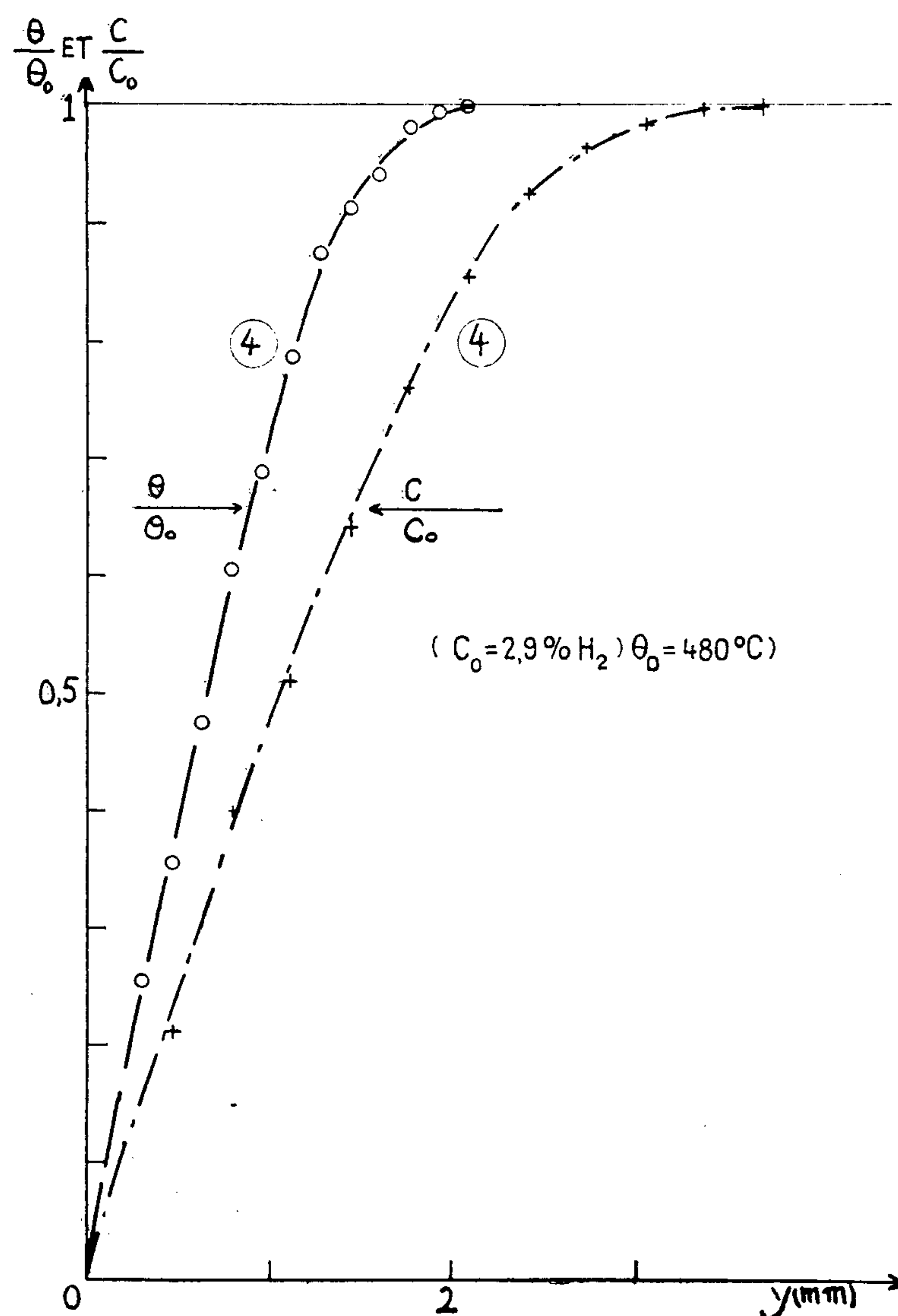


Fig. 3.

En outre, le rapport d'affinité est égal à 1,65, c'est-à-dire, très voisin de $\mathcal{L}^{1/3}$ ($\mathcal{L}$, nombre de Lewis $= \delta/a$; δ, coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'air; a, diffusivité thermique du mélange).

3° Entre ces deux modes de combustion bien distincts se situe un processus intermédiaire [courbes (3), $T_p = 700°C$], dans lequel la combustion en phase homogène prend une importance nettement plus faible que dans le premier cas.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) *Voir* G. Ribaud, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1457.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la lipémie plasmatique au cours de l'intoxication par l'Amanite phalloïde chez le Lapin.* Note de M. **Léon Binet**, Mlle **Michèle Leblanc** et M. **Josef Hrachovec.**

Au cours de l'intoxication du Lapin par l'alcoolature d'Amanite phalloïde, il s'ajoute à une hypoglycémie terminale une importante lipémie (1,5 à 1,9 g de lipides totaux pour 100 g de plasma sanguin), dépassant 6 à 7 fois les valeurs normales. La participation des principaux composés lipidiques à cette lipémie est étudiée et comparée à la lipémie « physiologique » analysée chez de jeunes animaux.

Parmi les troubles humoraux observés au cours de l'intoxication par l'Amanite phalloïde, l'un de nous (1) a montré l'importance des modifications du métabolisme des glucides et plus particulièrement l'hypoglycémie terminale observée chez les animaux qui succombent à l'intoxication. Il s'y ajoute des modifications du métabolisme des lipides (2), (3) accompagnées de lipémie avec hypercholestérolémie. Nous avons repris cette étude sur le Lapin, qui a servi comme animal d'expérience dans la plupart des recherches sur l'intoxication par l'Amanite phalloïde, effectuées dans notre laboratoire.

A des lapins mâles, adultes, soumis à un régime équilibré, nous avons administré, par voie sous-cutanée, une dilution d'alcoolature d'Amanite phalloïde (*Amanita phalloïdes*), préparée en faisant macérer pendant un mois des chapeaux et des pieds de champignons, dans un poids égal d'alcool à 95°, et en filtrant. Les animaux ont été sacrifiés 24 à 48 h après l'injection d'une dose mortelle d'alcoolature phalloïdienne. Peu de temps après l'administration du poison, les lapins ont cessé de manger; de ce fait, ils étaient à jeun, au moment de leur mort. Le sang a été recueilli sur fluorure de sodium et centrifugé; le plasma décanté et pesé a été coagulé par l'alcool absolu. Les lipides ont été extraits par l'alcool bouillant suivant la méthode de Kumagawa, puis, après évaporation de l'alcool, repris à chaud par le benzène anhydre conservé sur sodium. Leur teneur a été déterminée par pesée, après évaporation d'une prise aliquote de la solution benzénique précédente. Après minéralisation d'une autre prise aliquote, le phosphore lipidique a été dosé par la méthode colorimétrique de M. Machebœuf et J. Delsal (4). Après évaporation d'une troisième prise aliquote, les lipides ont été saponifiés pour déterminer les acides gras et les substances insaponifiables. Le cholestérol total a été déterminé sur les substances insaponifiables ainsi obtenues et le cholestérol libre sur une fraction des lipides totaux par pesée du complexe cholestérol-digitonine. La différence entre les substances insaponifiables et le cholestérol total donne les substances insaponifiables X. Le résidu dégraissé après Kumagawa a été séché sous vide, jusqu'à poids constant et pesé. Le « soluble-eau » correspond aux substances qui se dissolvent dans l'alcool au cours du Kumagawa, mais qui ne sont pas solubles dans le benzène anhydre; il a été pesé également après dessiccation à l'étuve et nous a permis, avec les lipides totaux et le résidu dégraissé et sec, de calculer le poids sec total et, par différence, la teneur en eau.

Sur le tableau, nous présentons les résultats obtenus sur le plasma sanguin de cinq lapins, dont deux ont été sacrifiés au stade précoce de

l'intoxication phalloïdienne, un au stade intermédiaire et deux autres au stade terminal, et nous les comparons aux résultats obtenus avec quatre lapins normaux témoins. Avant de discuter les résultats, il convient de souligner que la vitesse avec laquelle s'installent les perturbations du métabolisme des lipides au cours de cette intoxication, varie d'un lapin à l'autre, et que le poids (et l'âge) de l'animal semble être un des facteurs susceptibles de la modifier.

	Lapins témoins.				Lapins intoxiqués par l'Amanite phalloïde.				
Temps en heures après injection...	—	—	—	—	24.	24.	28.	48.	44.
Poids du lapin (kg).........	2,96	3,60	3,97	4,25	3,67	3,04	2,57	4,15	2,88
Résidu dégraissé et sec du plasma (g pour 100 g).....	5,99	5,90	5,87	5,68	6,53	6,28	6,40	6,32	6,51
Lipides totaux du plasma (g pour 100 g)..............	0,415	0,244	0,271	0,309	0,334	0,409	0,744	1,545	1,89[illegible]
« Soluble-eau » du plasma (g pour 100 g)..............	0,86	1,03	0,97	1,13	1,25	1,42	1,03	1,32	1,24
Teneur en eau du plasma (g pour 100 g)..............	92,73	92,84	92,89	92,88	91,85	91,90	91,83	90,82	90,36
Phosphore lipidique (mg pour 100 g de plasma).........	3,44	2,95	2,18	2,55	2,76	2,95	5,48	7,43	9,22
Acides gras totaux (mg pour 100 g de plasma).........	103	65	73	106	114	129	507	1127	1470
Cholestérol libre (mg pour 100 g de plasma).........	21,5	15,3	11,9	9,4	21,9	16,5	29,1	52,9	79,6
Cholestérol estérifié (mg pour 100 g de plasma).........	23,9	6,3	7,6	10,9	24,7	18,4	31,9	29,4	36,4
Substances insaponifiables X (mg pour 100 g de plasma)...	34,1	28,2	22,0	15,9	48,2	54,7	65,1	68,5	79,5

Au stade précoce de l'intoxication, 24 h après l'injection d'une dose mortelle, les lipides totaux du plasma sanguin présentent des valeurs qui ne dépassent pas la limite supérieure des variations normales, comme on le voit dans le cas des deux premiers lapins; il en est de même avec les acides gras totaux, le cholestérol libre et estérifié et le phosphore lipidique, alors que l'animal est déjà nettement hypoglycémique (60 à 70 mg pour 100 g). Les modifications les plus précoces des teneurs des composés lipidiques dans le plasma sanguin sont celles des substances insaponifiables X qui, déjà à ce stade, présentent une valeur presque double de la valeur normale. Par contre, à un stade plus tardif de l'intoxication, la teneur de tous les principaux composés lipidiques du plasma sanguin est déjà nettement augmentée (3e lapin du tableau, sacrifié 28 h après l'injection).

Lorsque les lapins sont sacrifiés au stade terminal de l'intoxication (44 à 48 h après l'injection d'une dose mortelle) au cours duquel ils

présentent des convulsions dues à une forte hypoglycémie (de l'ordre de 50 mg pour 100 g), leur lipémie dépasse 1,5 g pour 100 g. Ce qui frappe au cours de cette lipémie, c'est l'augmentation considérable, bien que tardive, de la teneur en acides gras (12 à 15 fois plus élevée que les valeurs normales), alors que la teneur en substances insaponifiables X, dont nous avons vu cependant la modification précoce, n'est que 3 à 4 fois plus élevée que la valeur normale; l'augmentation du cholestérol libre et estérifié et du phosphore lipidique présente des degrés intermédiaires. La teneur en eau du plasma diminue graduellement au cours de cette intoxication.

Si maintenant on compare la lipémie de l'intoxication phalloïdienne à la lipémie physiologique observée chez de jeunes lapins ([5]), on voit que la teneur en phosphore lipidique, en cholestérol libre et en substances insaponifiables X présente à peu près le même degré d'augmentation dans les deux sortes de lipémie. Par contre, l'augmentation de la teneur en cholestérol estérifié est beaucoup plus faible dans la lipémie de l'intoxication phalloïdienne (32 à 36 mg pour 100 g) que dans la lipémie physiologique des jeunes animaux (210 à 214 mg pour 100 g). On observe l'inverse avec les acides gras totaux, dont la teneur atteint des valeurs au-dessus de 1 g pour 100 g dans la lipémie de l'intoxication phalloïdienne alors que dans celle des jeunes lapins, elle ne dépasse pas 400 mg pour 100 g de plasma sanguin, pour à peu près les mêmes quantités de lipides totaux dans les deux sortes de lipémie.

([1]) L. Binet et J. Marek, *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 1219; *C. R. Soc. Biol.*, **124**, 1937, p. 13; L. Binet, R. Fabre et Mlle M. Marquis, *Comptes rendus*, **219**, 1944, p. 376.

([2]) L. Binet et Mlle M. Leblanc, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 279; *Ann. Inst. Pasteur*, **85**, 1953, p. 139.

([3]) N. Cova, E. Polli et G. Ratti, *Quaderni scientifici de Lo Smeraldo*, 1948, *n°* 1; *Lo Sperimentale*, **99**, 1949, fasc. 9-10.

([4]) *Bull. Soc. Chim. biol.*, **25**, 1943, p. 116-120.

([5]) J. Hrachovec, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 415.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques membranes vibrantes de forme particulière*. Note (*) de M. **Georges Pólya**.

La méthode qui a permis récemment de passer de l'équation asymptotique de H. Weyl à une inégalité valable pour $n = 1, 2, 3, \ldots$, pour certains domaines particuliers, nommés « pavés », permet d'obtenir une inégalité plus précise pour certains domaines encore plus particuliers, nommés « quasi-trapèzes ».

1. *Définition*. — Soit D un domaine plan dont la frontière est une courbe fermée qui consiste en quatre parties successives c, d, c', d' dont deux, d et d',

sont des segments sur deux droites parallèles de distance h. On nomme D un *quasi-trapèze* si l'une des trois circonstances suivantes se présente :

1° L'arc c' s'obtient à partir de l'arc c par une translation parallèle dont la direction est celle des segments d et d' qui sont de même longueur m.

2° L'arc c' s'obtient à partir de c par symétrie glissante, c'est-à-dire par translation parallèle suivie d'une symétrie par rapport à une droite parallèle à la translation; la direction de la translation est celle des segments d et d' et la somme des longueurs de ces segments est $2m$.

3° L'arc c est symétrique par rapport à un centre C, et c' est symétrique par rapport à C'; la distance entre les points C et C' est m. C et C' sont équidistants des parallèles qui contiennent d et d', la somme des longueurs de d et d' est $2m$.

L'aire du quasi-trapèze D est mh. Si c et c' sont des segments de droite, D se réduit à un parallélogramme, à un trapèze isoscèle ou à un trapèze quelconque selon le cas 1, 2 ou 3.

2. *Définitions.* — Soient t une variable réelle, $t \geqq 1$, et r la partie entière de $\sqrt{t}$; cette racine carrée, comme celles qui suivent, est prise positivement. Posons

$$s = \sqrt{t-1} + \sqrt{t-4} + \ldots + \sqrt{t-r^2}. \tag{1}$$

Alors s est une fonction continue strictement croissante. Désignons sa fonction inverse par L de manière que (1) soit équivalent à la relation

$$t = \mathrm{L}(s).$$

De manière analogue, définissons

$$t = \mathrm{M}(s)$$

comme inverse de la fonction représentée, pour $t \geqq 0$, par la formule

$$s = \sqrt{t} + \sqrt{t-1} + \sqrt{t-4} + \ldots + \sqrt{t-r^2}.$$

On voit facilement que pour $s > 0$

$$\pi\,\mathrm{L}(s) > 4s > \pi\,\mathrm{M}(s). \tag{2}$$

3. Théorème. — Adoptons maintenant les notations d'une Note antérieure [1]. Comme un pavé, répété une infinité de fois, remplit le plan sans lacunes et sans empiètements, un quasi-trapèze, répété par translations, symétries glissantes ou rotations de 180° (selon le cas 1°, 2° ou 3°) remplit une bande infinie de largeur h. Le raisonnement de la Note citée conduit aux *inégalités* suivantes pour les valeurs propres du quasi-trapèze D :

$$\lambda_k \geqq \frac{\pi^2}{h^2}\mathrm{L}\left(\frac{kh}{m}\right), \qquad \mu_k \leqq \frac{\pi^2}{h^2}\mathrm{M}\left(\frac{(k-1)h}{m}\right) \tag{3}$$

pour $k=1, 2, 3, \ldots$. En faisant usage de (2) on voit que ces bornes sont meilleures que celles obtenues auparavant pour un pavé quelconque.

4. *Une application.* — Soit maintenant D un losange dont un certain angle est 60° et chaque côté est de longueur 1. Par sa diagonale la plus courte, D est partagé en deux triangles équilatéraux dont un est désigné par D'. Toutes les valeurs propres $\lambda'_1, \lambda'_2, \ldots$ du triangle D' sont connues (d'après Lamé) mais les valeurs propres $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$ de D ne sont pas toutes connues. On sait que chaque λ'_k est une valeur propre aussi pour D et que $\lambda'_k \geq \lambda_{2k}$, mais on ne peut pas déterminer immédiatement la place de λ'_k dans la suite $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$. J'ai démontré que

$$\lambda'_1 = \lambda_2, \qquad \lambda'_2 = \lambda_5, \qquad \lambda'_3 = \lambda_6.$$

Ma démonstration fait usage de la première inégalité (3) qui donne

$$\lambda_3 > \lambda'_1, \qquad \lambda_7 > \lambda'_3.$$

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) G. Polya, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 708.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie la *Connaissance des Temps ou des mouvements célestes à l'usage des Astronomes et des Navigateurs pour l'an* 1958, publiée par le Bureau des Longitudes.

M. **Selman A. Waksman** adresse en hommage à l'Académie un fascicule intitulé : *First Report* 1954-1956, *Institute of Microbiology, Rutgers University, the State University of New Jersey,* dont il a écrit la *Préface*.

M. **Linus Pauling** adresse en hommage à l'Académie la deuxième édition de son Ouvrage intitulé : *Chimie générale. Introduction à la Chimie descriptive et à la Chimie théorique moderne,* traduit par René Pâris.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Gaston Julia** : *Traité de Théorie des Fonctions,* tome I. *Principes, méthodes générales,* fascicule II, par Henri Milloux avec la collaboration de Charles Pisot.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° National Academy of Sciences. National Research Council. *The Biological effects of Atomic Radiation. Summary Reports* et *A Report to the Public.*

2° Shizuoka University : *Reports of the Liberal Arts Faculty* (*Natural Science*) n°s 1 à 8.

3° *The Review of the Polish Academy of Sciences*. Vol. I, n° 1.

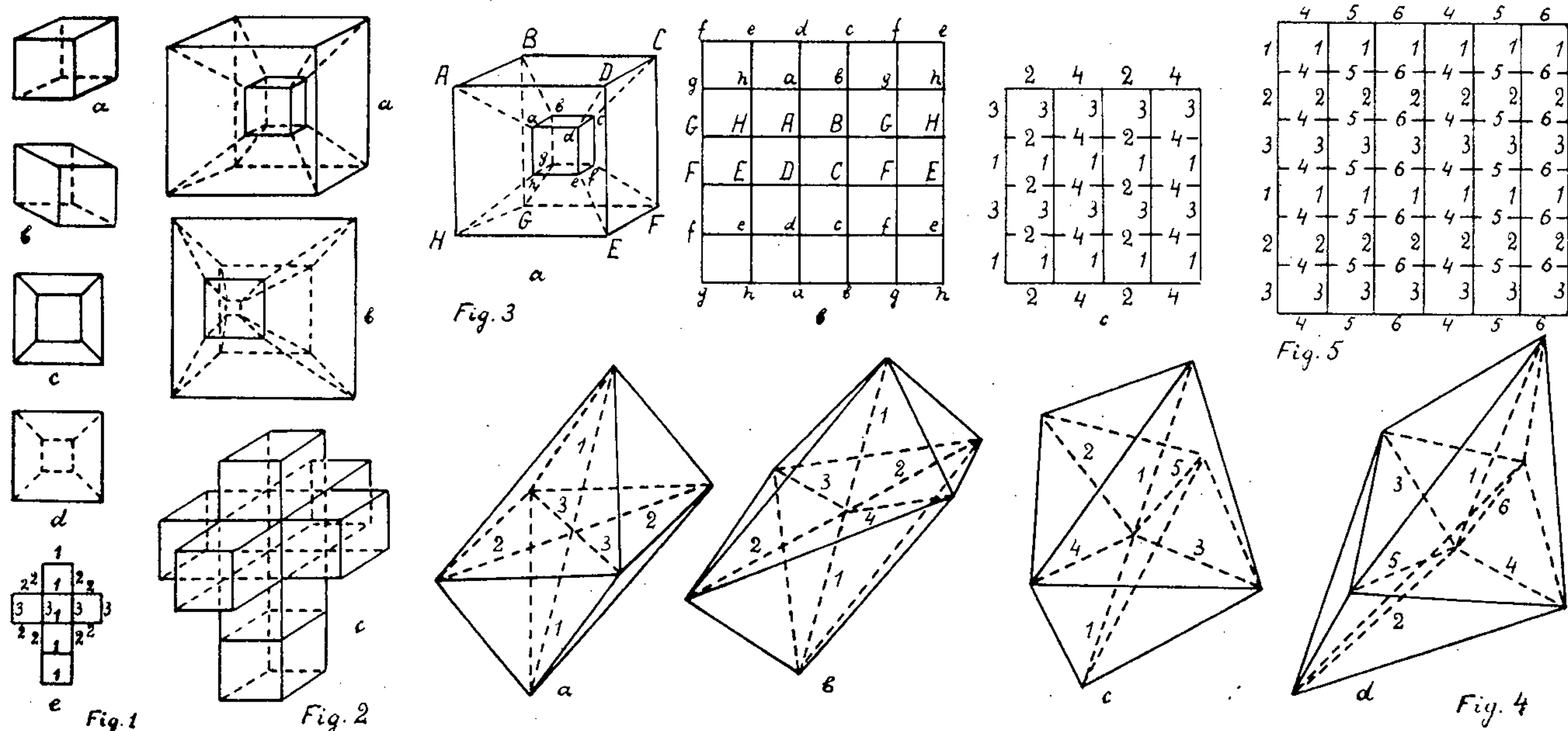
GÉOMÉTRIE. — *Décahexaèdre régulier et une propriété spéciale des espaces au nombre de dimensions égal à quatre ou supérieur*. Note (*) de M. **Matthias Matschinski**, présentée par M. Georges Darmois.

L'auteur indique une nouvelle classe de polyèdres réguliers. Quatre représentants de cette classe : décahexaèdre (2°), 4-octaèdre, 5-octaèdre et 6-octaèdre (3°) sont décrits avec quelque détail (*voir* aussi les figures 3 et 4), une infinité d'autres est mentionnée (4°). Une propriété spéciale des espaces ayant le nombre de dimensions 4 ou plus est établie (5°).

1° Soit $(L, M_L, M_{L-1}, M_{L-2}, \ldots, M_1)$ un être régulier, une formation géométrique dans l'espace de M_L dimensions, composée sans lacunes d'un nombre quelconque des $(L-1, M_{L-1}, M_{L-2}, \ldots, M_1)$-formes régulières égales. On suppose que $(1, M_1)$ soit un simple segment d'une droite et que M_L corresponde à l'espace au nombre le plus petit de dimensions, où la (L)-forme considérée peut exister. Ainsi les polygones réguliers sont les (2, 2, 1)-formes ; les polyèdres réguliers sont les (3, 3, 2, 1)-formes. Cinq polyèdres classiques étaient déjà connus aux Anciens ; la Mathématique moderne a trouvé les polyèdres réguliers étoilés, une infinité de « polyèdres » de plus de trois dimensions [c'est-à-dire de (4, 4, 3, 2, 1)-formes, (5, 5, 4, 3, 2, 1)-formes etc.] nommées aussi « polytopes », etc. [1]. Nous nous proposons ici de ne considérer que les formes composées de polygones réguliers plans ; L sera toujours égale à trois. Cependant, contrairement à ce qu'on a considéré jusqu'ici, nous ne nous bornerons pas à $M_3 = 3$, mais nous le supposons quelconque. Ces $(3, M_3, 2, 1)$-formes seront le sujet de ce qui suit ; il est très difficile de refuser de les compter parmi les polyèdres dans le sens le plus étroit. Ceux parmi eux, qui ne sont pas étoilés, sont plus proches des cinq polyèdres classiques (« corps idéaux » de Platon) que les polyèdres étoilés de Cayley. Le cas de $M_3 = 3$ étant étudié, commencons par le cas $M_3 = 4$.

2° La plus importante des (3, 4, 2, 1)-formes est le *décahexaèdre régulier*. Dans l'impossibilité de le représenter sur un plan, nous donnons les images « en perspective » et par le « patron », de même qu'un être de deux dimensions peut représenter un cube, par les « perspectives » (*fig.* 1 *a*, *b*, *c*, *d*) ou par le « patron » (*fig.* 1 *e*). Les axes de l'espace de trois dimensions sont indiqués par 1, 2, 3 et les droites parallèles à ces axes sont indiquées sur les figures 1 *a-d* par les mêmes chiffres. La (4, 4, 3, 2, 1)-forme, le polytope bien connu, peut être représentée par les figures 2 *a*, *b*, *c* [le « patron » (2 *c*) doit être imaginé fait de 8 cubes]. Ces figures étant assez connues, nous n'entrerons pas dans

leur explication et passons aux figures 3 *a*, *b*, *c*, qui représentent le *décahexaèdre régulier*. Ce *décahexaèdre* régulier se compose de 16 carrés, qu'on voit développés sur le plan des figures 3 *b* et 3 *c*. Les axes de l'espace à quatre dimensions sont marqués par 1, 2, 3, 4, et près des lignes ayant les directions de ces axes les mêmes chiffres sont inscrits sur les figures 3 *a*, *b*, *c*. Les



lettres ABCDEFGH *abcdefgh* indiquent sur le « patron » (3 *b*) les points correspondants à la « vue perspective » (qui est, bien entendu, une perspective secondaire à deux dimensions d'une perspective primitive à trois dimensions). On doit bien distinguer les figures 2 et 3. La première est un polytope (un « corps » à quatre dimensions) composé de 8 cubes, 24 *carrés*, tandis que la seconde est un polyèdre composé de 16 *carrés*. L'importance de ce nouveau polyèdre régulier est double. D'abord son existence prouve que l'hypothèse (tacitement adoptée par plusieurs), que « pour construire toutes les (3, M_3, 2, 1)-formes, il suffit d'établir toutes les (3, 3, 2, 1)-formes et après de les transporter dans l'espace à 4, 5, etc. dimensions », est fautive, qu'il existe des polyèdres différents de ceux qui sont classiques, et qu'il est impossible de les ramener aux formes entrant dans l'espace de trois dimensions. De plus, l'existence du décahexaèdre régulier éclaire certaines propriétés des espaces de plus de trois dimensions; propriétés tellement spécifiques qu'on ne les remarque pas quand on construit les espaces de dimensions 4, 5, 6, etc. par simple analogie avec les espaces de deux et de trois dimensions (*voir* 5°). Il semble à première vue sur la figure 3, que plusieurs décahexaèdres existent, mais ils ne sont pas plus différents entre eux que les « différents » cubes de la figure 1.

3° Le décahexaèdre régulier n'est pas la seule forme qu'on peut construire dans le monde des (3, M_3, 2, 1)-formes. La voie étant trouvée, on peut en construire plusieurs. Pour les mieux distinguer, introduisons encore deux indices : μ, nombre des polygones touchant un sommet, et n, nombre des côtés

de chaque polygone. Écrivons : une $(3, M_3, 2, 1; \mu, n)$-forme. Ainsi le tétraèdre sera une $(3, 3, 2, 1;\ 3, 3)$-forme, le cube, une $(3, 3, 2, 1;\ 3, 4)$-forme, etc. Il n'existe qu'une seule $(3, M_3, 2, 1; 3, 3)$-forme; c'est le tétraèdre. Mais il n'en est pas ainsi dans tous les cas. Il existe par exemple quatre octaèdres : 3-octaèdre ou $(3, 3, 2, 1; 4, 3)$-forme, 4-octaèdre ou $(3, 4, 2, 1; 4, 3)$-forme, 5-octaèdre ou $(3, 5, 2, 1; 4, 3)$-forme, enfin 6-octaèdre ou $(3, 6, 2, 1; 4, 3)$-forme. Ils sont représentés respectivement sur les figures 4*a*, *b*, *c*, *d*. Les axes de l'espace à M_3-dimensions sont, comme plus haut, numérotés 1, 2, 3, 4, 5, 6; les lignes parallèles à ces axes portent sur les figures 4*a*, *b*, *c*, *d* les mêmes chiffres. Le 3-octaèdre est le polyèdre classique. Les trois autres ont les mêmes nombres de polygones, d'arêtes et de sommets que cette forme classique; mais ils peuvent avoir moins des plans de symétrie, le 6-octaèdre peut ne les avoir pas, quoique cette propriété soit étrange. Les plans de symétrie qui manquent sont remplacés par les plans d'antisymétrie.

4° On peut facilement indiquer une infinité de $(3, M_3, 2, 1; 4, 4)$-formes. La plus simple est le décahexaèdre décrit dans 2°. Généralisant cet exemple, on peut affirmer que chaque ensemble de $(2m)^2$ carrés qui est composé sans lacunes par $2m$ colonnes de $2m$ carré chacune, est le « patron » d'une $(3, 2m, 2, 1; 4, 4)$-forme. La lettre m indique un nombre entier quelconque. Le « patron » pour la $(3, 6, 2, 1; 4, 4)$ est donné sur la figure 5, où les chiffres indiquent les axes de l'espace à 6 dimensions parallèles aux lignes marquées. Le cas de $m = 2$ est le décahexaèdre. Toutes les $(3, M_3, 2, 1; 4, 4)$-formes sont automorphes, comme c'est le cas pour le tétraèdre classique, en remplaçant les polygones par les sommets, et *vice versa*, on retrouve la même forme. Ainsi le décahexaèdre se transforme en décahexaèdre, etc.

Sans entrer dans la description des propriétés des polyèdres introduits (pour les $M_3 > 3$) — nous le faisons ailleurs —, mentionnons seulement la formule d'Euler. On remarque que cette formule a un domaine d'application plus étendu que celui des polyèdres classiques, en même temps qu'elle n'est pas assez générale. Aussi est-elle valable pour les 4-, 5-et 6-octaèdres du paragraphe 3, qui sont non seulement non plongeables dans l'espace à trois dimensions, mais aussi privés, entièrement ou en partie, des plans de symétrie. Au contraire, elle n'est pas valable pour toutes les $(3, 2m, 2, 1; 4, 4)$-formes ($m = 2, 3, 4$, etc), bien que ces formes soient idéalement symétriques (n'étant pas, il est vrai, plongeables dans l'espace à trois dimensions).

5° Cependant la conséquence la plus importante, de l'existence du décahexaèdre régulier est celle concernant le rapport entre l, la longueur d'un « cercle » décrit autour d'un point quelconque P, sur une surface courbée et sur une surface plane. Si, en changeant sa direction, le contour de ce cercle tourne toujours soit vers le côté gauche « généralisé » soit vers le côté droit, disons que la surface n'est pas « pliée » prés du point considéré, (Exemples : sphère, ellipsoïde, etc.). Dans le cas contraire nous parlerons d'une surface

« pliée » (Exemple : surface de Lobatschewsky). Alors dans l'espace à trois dimensions existe un théorème presque évident que la longueur l, pour toutes les surfaces non pliées, est plus petite que pour les surfaces planes. (La grandeur l, pour les surfaces pliées, peut être plus grande, égale ou plus petite de celle pour le plan). Usuellement, quand on construit la géométrie à plusieurs dimensions, on transporte ces propriétés des surfaces non pliées, à l'espace à quatre, cinq ou plus de dimensions. Cependant ceci n'est pas exact. Prenons un sommet quelconque d'une de $(3, 2m, 2, 1; 5, 4)$-formes pour le point P et traçons un « cercle » sur la surface réalisant cette forme. On voit facilement que l sera soit égale (pour le décahexaèdre) soit supérieure (pour $\mu \geqq 3$) à celui d'un plan. Cependant, la surface « tendue » entre les parties positives des axes sera, pour le choix raisonnable de leurs directions, non pliée et l'on se persuade ainsi qu'il n'existe pas d'extension du théorème sus-mentionné aux cas de plus de trois dimensions.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) *Voir* par exemple : *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1310 et *Publications de l'Institut de Statistique de l'Université de Paris*, V. III, Fasc. 4, 1954, p. 179.

HYDRAULIQUE. — *Sur l'étude analogique d'infiltrations en milieux poreux anisotropes par la méthode du papier conducteur.* Note (*) de MM. **Étienne Crausse** et **Yves Poirier**, transmise par M. Charles Camichel.

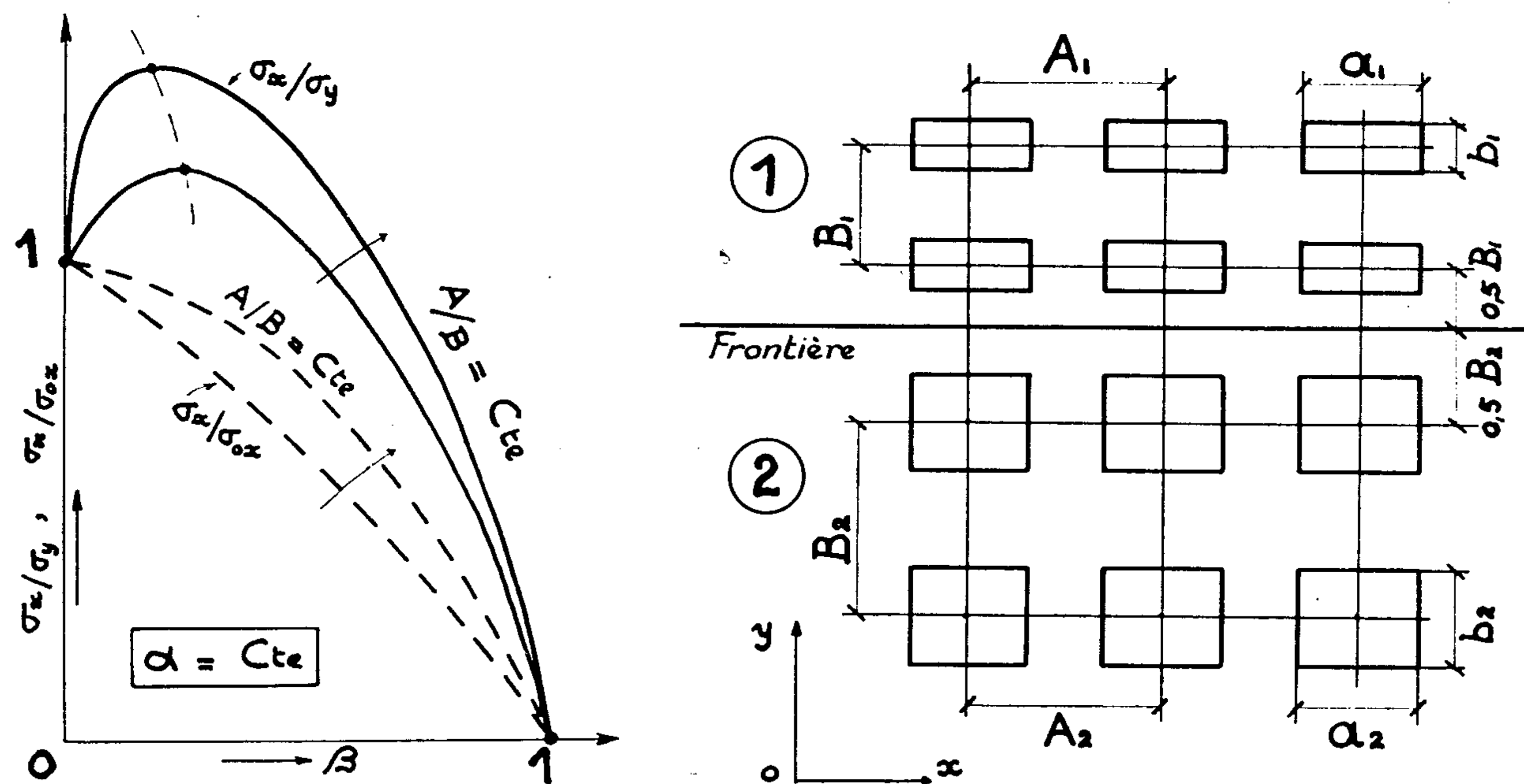
Méthode d'étude analogique d'écoulements plans en milieux poreux anisotropes juxtaposés, à partir de modèles en papier conducteur perforé présentant directement l'anisotropie requise.

On sait que l'étude expérimentale d'un écoulement plan en milieu poreux homogène et anisotrope, obéissant à la loi de Darcy, peut être effectuée par voie d'analogie rhéoélectrique en opérant sur un modèle homogène et isotrope convenablement déformé (cuve électrique ou papier conducteur par exemple). Par contre, s'il s'agit de deux milieux anisotropes juxtaposés, le mode opératoire ci-dessus ne peut être utilisé que si leurs perméabilités satisfont à des conditions particulièrement restrictives, très rarement rencontrées en pratique.

Il peut donc être intéressant d'aborder le problème des milieux juxtaposés en utilisant la méthode analogique sur des modèles conducteurs présentant directement l'anisotropie requise. Une telle possibilité paraît exister à partir des analyseurs à réseaux électriques [1]. Nous avons songé [2] à une autre solution, celle qui consiste à opérer sur un papier conducteur (Télédeltos), isotrope à l'origine, mais rendu anisotrope par des perforations convenablement choisies.

En l'espèce, les perforations sont rectangulaires et chaque milieu est repré-

senté par une feuille de papier conducteur dans laquelle on a découpé par matriçage des rectangles égaux, régulièrement disposés en lignes et en colonnes orthogonales et parallèles aux directions privilégiées, les côtés de chaque rectangle étant eux-mêmes parallèles à ces directions (*fig.*).



Dans ces conditions, désignant respectivement par a et b les côtés des rectangles perforés pour un milieu déterminé, par A et B les écartements correspondants de leurs centres, et posant $\alpha = a/A$ et $\beta = b/B$, on peut exprimer comme suit, à partir de considérations dimensionnelles, le rapport des conductivités électriques σ (ou des perméabilités k) de ce milieu suivant les directions privilégiées Ox et Oy :

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_y} = \frac{k_x}{k_y} = f\left(\alpha, \beta, \frac{A}{B}\right), \tag{1}$$

ainsi que le rapport de l'une des conductivités σ_x du papier ainsi rendu anisotrope, à la conductivité σ_0 du papier isotrope d'origine :

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_0} = g\left(\alpha, \beta, \frac{A}{B}\right). \tag{2}$$

Les familles de courbes traduisant numériquement les deux expressions ci-dessus s'obtiennent par voie expérimentale en opérant à grande échelle sur un échantillon élémentaire du papier d'origine convenablement découpé, chacune d'elles étant par exemple tracée pour une valeur particulière du paramètre α. Comme le papier conducteur utilisé présente une anisotropie d'origine non négligeable (rapports extrêmes de conductivités de l'ordre de 1,2), les axes privilégiés d'étalonnage sont conservés à l'utilisation, et la conductivité d'origine σ_{0x} mesurée parallèlement à Ox remplace, en fait, le terme général correspondant σ_0. L'allure des courbes est représentée sur la figure.

Un contrôle de la méthode a d'abord été effectué en traçant le réseau d'équipotentielles correspondant à l'écoulement dans un milieu unique anisotrope, ce tracé étant d'abord obtenu par la méthode classique du papier déformé, ensuite avec le papier convenablement perforé. Il confirme la validité du procédé et montre notamment que la précision des pointés est du même ordre de grandeur que celle ordinairement obtenue avec le papier non perforé, malgré les discontinuités matérielles créées par les performations sur le trajet des équipotentielles.

Une application a ensuite été faite au cas de deux milieux d'anisotropie différente, d'indices respectifs 1 et 2, de directions privilégiées parallèles, séparés par une frontière de trace parallèle à l'une de ces directions, les potentiels aux limites étant respectivement V et zéro.

Dans ces conditions, on peut aisément montrer que le potentiel v en un point de coordonnées x et y est de la forme :

$$v = \mathrm{V}.f\left(\frac{x}{\mathrm{D}}, \frac{y}{\mathrm{D}}, \frac{\sigma_{1x}}{\sigma_{1y}}, \frac{\sigma_{2x}}{\sigma_{2y}}, \frac{\sigma_{1x}}{\sigma_{2x}}\right),$$

D désignant une dimension caractéristique du modèle. Celui-ci doit donc faire simultanément intervenir l'anisotropie de chacun des deux milieux et leur perméabilité relative, ce qui est possible à partir des résultats expérimentaux d'étalonnage du papier traduisant numériquement les relations (1) et (2).

Afin de réduire les perturbations susceptibles d'affecter les équipotentielles au passage de la frontière, il paraît préférable, tout au moins dans certains cas, d'aligner les rectangles de part et d'autre de la frontière, ce qui implique notamment $a_1 = a_2$ et $\mathrm{A}_1 = \mathrm{A}_2$ (cas de la figure), et reste encore compatible avec les conditions ci-dessus.

Les valeurs extrêmes des rapports de perméabilités que l'on peut ainsi atteindre en faisant varier les paramètres de perforation dépendent essentiellement des dimensions absolues du modèle. Pour un modèle de quelques décimètres de côté, ces rapports ne paraissent pas pouvoir excéder 10, aussi bien entre perméabilités d'un même milieu, qu'entre perméabilités homologues des deux milieux. La méthode ne permet donc pas d'aborder les cas d'anisotropies extrêmement différentes. Sous cette réserve, elle paraît cependant apte à dégrossir certains problèmes à partir d'un dispositif expérimental simple et assez rapide à mettre en œuvre. La finesse relative des perforations (les côtés des rectangles sont de l'ordre de quelques millimètres) est en outre susceptible de simplifier la réalisation expérimentale des conditions imposées aux frontières du modèle.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) P. Huart de la Marre, *Mémoires et Travaux de la Société Hydrotechnique de France. La Houille Blanche*, A, 1953 et 1, 1956.

(2) A. Raoux, *Diplôme d'Études supérieures*, Alger, 1954.

ASTRONOMIE. — *Photographie à cadence rapide de la photosphère et des taches solaires*. Note de M. **Jean Rösch**, transmise par M. André Danjon.

Les observations photographiques de la photosphère solaire rapportées précédemment (1) ont été poursuivies, avec le concours de MM. F. Chauveau, M. Gentili et G. Levasseur, dans les mêmes conditions techniques, sauf que les temps de pose ont été abaissés à des valeurs comprises entre 1/160e et 1/360e de seconde selon la région photographiée et que la cadence est devenue celle d'une prise de vues cinématographiques normales (20 par seconde). Les résultats obtenus en 1955 avaient en effet montré l'intérêt qu'il y aurait à s'assurer, par des poses très rapprochées, de la permanence ou de la fugacité de certaines structures, indiquant respectivement leur origine solaire ou atmosphérique. La technique utilisée maintenant répond pleinement à cette attente, et permet ainsi de confirmer ou d'infirmer certains résultats antérieurs. Subsidiairement, elle fournit sur la perturbation des images par l'atmosphère terrestre des données non dépourvues d'intérêt et qu'on ne peut attendre en effet que de photographies du soleil, seul astre assez brillant pour permettre des poses suffisamment courtes.

1. *Astigmatisme dû à l'atmosphère terrestre.* — Il apparaît fréquemment sur une seule image (et non sur les images voisines) un effet de *peignage* très caractéristique, qui donne l'impression d'une disposition des granules en chapelets, déjà signalée l'an dernier. Un phénomène aussi éphémère ne peut être d'origine solaire, mais peut s'interpréter par un effet d'astigmatisme produit par des masses d'air relativement proches de l'objectif : une petite portion de surface d'onde atteignant l'objectif après perturbation est une surface gauche dont les courbures principales n'ont aucune raison d'être égales, de sorte qu'il faut s'attendre à trouver très communément une image entachée d'astigmatisme; si des points écartés d'une centaine de secondes dans le champ sont affectés identiquement, comme c'est le cas la plupart du temps, c'est que la distance de l'élément perturbant est assez petite pour qu'il soit vu sous un angle ne dépassant pas cette valeur. On peut du reste reproduire artificiellement ce peignage en projetant une image bien définie à travers un système légèrement astigmate (lentille inclinée).

En général, sur un millier d'images (donc en 1 mn environ) quelques dizaines présentent cette apparence avec une prédominance marquée d'une certaine orientation vraisemblablement en rapport avec une direction de vent. Une série de trois images consécutives (A. E. 0830 à 0832 du 26 février 1956) montre en particulier l'apparition, le développement et la disparition d'un tel effet, en 1/10e de seconde.

Il se confirme donc bien que l'apparence de chapelets couvrant tout

le champ n'est pas d'origine solaire; par contre, les petites séries éparses de cinq à six granules alignés semblent réelles, mais elles ne constituent qu'un phénomène mineur.

2. *Allongement apparent des granules parallèlement au bord solaire.* — Comme en 1955, toutes les bonnes images montrent des granules brillant jusqu'à une dizaine de secondes du bord solaire, et mesurant environ 1″5 sur 0″5, la grande dimension parallèle au bord. L'effet mentionné au paragraphe précédent ne peut expliquer le phénomène; il peut tout au plus, par une diminution des contrastes, faire que les granules n'apparaissent pas, près du bord, tout autour du disque, mais seulement là où la direction d'astigmatisme coïncide avec une grande dimension *réelle* des objets. En fait, il arrive que le peignage empêche de voir les granules près du bord, mais on ne voit *jamais* de granules allongés dans une autre direction. Si donc on veut invoquer une direction privilégiée d'astigmatisme pour interpréter les aspects observés, il faut bien admettre, puisqu'elle n'a pas le même effet en tous les points du bord solaire, qu'une autre direction privilégiée intervient aussi, ce qui démontre indirectement que l'allongement des granules doit être réel.

3. *Existence de granules brillants dans les taches.* — Le P. Chevalier [2] avait soupçonné, dans l'ombre même des taches « *une structure granulée, plus grossière que sur la photosphère* ». Thiessen [3] a annoncé avoir plusieurs fois observé visuellement des objets au contraire plus petits et plus contrastés que les granules photosphériques. Toutes les photographies de taches obtenues au cours du présent travail confirment les conclusions de Thiessen et laissent même penser que ce qu'il considère comme un cas particulier doit être la règle générale. En effet, l'ombre des taches est apparue remplie de points brillants chaque fois que la définition était bonne et le temps de pose suffisant. Ces objets ne donnent pas l'impression d'une mosaïque polygonale comme sur la photosphère, mais plutôt d'un semis de points brillants, plutôt plus petits que la limite de résolution (0″5), n'apparaissant sous forme de taches rondes contiguës qu'à cause de cette limite. Aucune mesure photométrique n'a encore été faite; il semblerait, à première vue, qu'un tracé de la brillance au travers d'une grande tache doive donner des indentations de contraste à peu près constant, mais autour d'une moyenne qui s'abaisse des bords vers le centre. On retrouve ces objets sur toutes les bonnes images à quelques secondes ou dizaines de secondes d'intervalle, ce qui garantit leur réalité, mais rien ne peut être avancé encore sur leur durée de vie.

4. *Dimension des granules photosphériques.* — Cette question étant le premier test auquel doit se soumettre une théorie sur la formation des granules, il importe d'y apporter le maximum d'arguments tirés de la discussion des observations. La Note précitée [1] indique déjà que peu de

granules photosphériques dépassent 1″5, et que les dimensions supérieures n'apparaissent que lorsque la définition est insuffisante. Par contre, on observe aussi quelques granules plus petits, ce qui permet de penser que les dimensions comprises entre 1″0 et 1″5, sont bien réelles et correspondent à un maximum peu étendu dans le spectre de distribution de ces dimensions. Mais deux autres arguments viennent confirmer que l'extension de ce spectre vers les petits diamètres n'échapperait pas à l'observation.

— La présence sur la même image de granules photosphériques et de granules *intramaculaires*, plus petits, montre la différence d'aspect du champ selon que les objets qui le remplissent sont de dimensions supérieures ou inférieures à la limite de résolution;

— L'allongement des granules parallèlement au bord solaire ne peut être dû qu'à un effet de perspective sur des objets ayant réellement un diamètre de 1″5. Si le diamètre de 1″5 des granules du centre était dû à l'étalement par des causes parasites de l'image d'un objet plus petit, cet étalement agirait de même près du bord et donnerait encore des objets arrondis de 1″5.

(1) J. Rösch, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1630.
(2) *Annales de l'Observatoire de Zo-Sé*, **9**, 1913, p. B 10.
(3) *The Observatory*, **70**, 1950, p. 234.

RELATIVITÉ. — *Définition d'un élément de surface invariant et d'un quadrivecteur unitaire pour une surface en mouvement.* Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le système où la surface est au repos, on définit l'élément de surface par le produit vectoriel de deux vecteurs élémentaires $\Delta_1 \vec{r}(\Delta_1 x_1, \Delta_1 x_2, \Delta_1 x_3)$ et $\Delta_2 \vec{r}(\Delta_2 x_1, \Delta_2 x_2, \Delta_2 x_3)$ situés dans le plan tangent, soit

$$\Delta S_{uv} = [\Delta_1 x_u \Delta_2 x_v - \Delta_1 x_v \Delta_2 x_u]. \qquad (1)$$

Comme ce tenseur antisymétrique n'a que trois composantes distinctes on lui fait correspondre le vecteur adjoint ΔS_w par

$$\Delta S_w = \Delta S_{uv} \qquad (u, v, w = 1, 2, 3); \qquad (2)$$

u, v, w, étant une permutation circulaire de 1, 2, 3. On définit ensuite un vecteur unitaire n_u normal à la surface par

$$n_u = \frac{\Delta S_u}{\sqrt{\Delta S_v \Delta S^v}} = \frac{\Delta S_u}{\Delta S}, \qquad \text{d'où} \qquad n_u n^u = 1, \qquad (3)$$

en désignant par ΔS la grandeur de l'élément de surface dont les projections sur les trois plans de coordonnées cartésiennes sont ΔS_u. Pour une surface fermée, on peut convenir d'orienter $\vec{n}$ vers l'extérieur tandis que pour une surface limitée par une courbe C la normale positive $\vec{n}$ est liée au sens positif choisi sur la courbe C.

Si la surface est en mouvement et si les coordonnées des extrémités des vecteurs élémentaires $\Delta_1 \vec{r}$ et $\Delta_2 \vec{r}$ sont mesurées à des instants qui diffèrent respectivement de $\Delta_1 t$ et de $\Delta_2 t$, on est tenté de définir l'élément de surface par

$$(4) \qquad \Delta S_{pq} = [\Delta_1 x_p \Delta_2 x_q - \Delta_1 x_q \Delta_2 x_p] \qquad (p, q = 1, 2, 3, 4);$$

avec $\Delta_1 x_4 = ic \Delta_1 t$, $\Delta_2 x_4 \neq ic \Delta_2 t$; ce serait donc un tenseur antisymétrique. Cependant cette définition ne peut convenir car ΔS_{pq} dépendrait de $\Delta_1 t$ et $\Delta_2 t$, et (4) ne se réduirait pas à (1) pour une vitesse nulle.

Par contre il est possible de généraliser (2) et de définir un quadrivecteur qui donne (2) dans le système de repos avec $\Delta S_4 = 0$. il s'écrit

$$(5) \qquad ic \Delta S^p = V_q \Delta S^{\overline{pq}};$$

V_q est la quadrivitesse relativiste de l'élément de surface et la barre qui surmonte les deux indices pq, désigne le dual (par exemple $\Delta S^{\overline{uv}} = \Delta S^{w4}$ avec $u, v, w = 1, 2, 3$). On peut aussi écrire (5) sous la forme

$$(6) \qquad ic \Delta S^p = \begin{vmatrix} \Delta_1 x_q & \Delta_1 x_r & \Delta_1 x_s \\ \Delta_2 x_q & \Delta_2 x_r & \Delta_2 x_s \\ V_q & V_r & V_s \end{vmatrix}$$

où p, q, r, s, est une permutation impaire de 1, 2, 3, 4, On peut séparer les composantes d'espace et de temps sous la forme

$$(7) \qquad ic \Delta S^u = \begin{vmatrix} \Delta_1 x_v & \Delta_1 x_w & \Delta_1 x_4 \\ \Delta_2 x_v & \Delta_2 x_w & \Delta_2 x_4 \\ V_v & V_w & V_4 \end{vmatrix}, \qquad ic \Delta S_4 = \begin{vmatrix} \Delta_1 x_u & \Delta_1 x_v & \Delta_1 x_w \\ \Delta_2 x_u & \Delta_2 x_v & \Delta_2 x_w \\ V_u & V_v & V_w \end{vmatrix},$$

où u, v, w, est une permutation circulaire de 1, 2, 3. On voit nettement sur (7) que si $\vec{v} = 0$, on a $\Delta S_4 = 0$ et ΔS_u est égal à (1) [on peut évidemment passer de (1), (2) à (5) par une transformation de Lorentz].

A l'aide de (5) nous définirons l'élément de surface invariant par

$$(8) \qquad \Delta S = \sqrt{\Delta S_p \Delta S^p},$$

et le quadrivecteur unitaire de la normale à la surface par

$$(9) \qquad n^p = \frac{\Delta S^p}{\Delta S} = \frac{V_q \Delta S^{\overline{pq}}}{ic \Delta S}.$$

De (8), (9) il résulte que l'on a

$$(10) \qquad n_p n^p = 1.$$

Le quadrivecteur n^p généralise le vecteur unitaire de la normale à la surface au repos et dans ce dernier cas on a $n_4 = 0$.

La multiplication contractée de (9) par V_p nous donne

$$(11) \qquad n_p V^p = 0 \qquad \text{ou} \qquad i c n^4 = -(\vec{v}.\vec{n}).$$

La composante n_4 est donc reliée aux trois composantes d'espace du quadrivecteur. La relation (11) est d'ailleurs commune à tous les quadrivecteurs dont la composante de temps est nulle dans le système de repos.

Si K^p est un quadrivecteur de densité de courant-charge superficiel ($K_4 = ic\sigma$), il obéit à la relation

$$(12) \qquad n_p K^p = 0 \qquad \text{soit} \quad (\vec{n}.\vec{k}) = 0 \qquad \text{quand} \quad \vec{v} = 0.$$

Le quadrivecteur n^p et l'élément invariant dS permettent d'écrire très simplement les lois et les définitions de l'électromagnétisme pour les systèmes en mouvement. Voici quelques exemples simples : La quantité d'électricité « au repos » contenue sur une surface S en mouvement s'écrit

$$(13) \qquad Q_0 = -c^2 \int_S V_p K^p \, dS \qquad \text{soit} \quad Q_0 = \int_S \sigma_0 \, dS_0 \qquad \text{si} \quad \vec{v} = 0.$$

Noter que l'on peut aussi considérer l'intégrale

$$(14) \qquad \mathcal{K}^p = \int_S K^p \, dS$$

dont la composante de temps est égale à une grandeur que nous pouvons convenir d'appeler la charge totale de la surface; elle se distingue de la précédente car elle n'est pas la charge totale « au repos ».

L'intensité totale $\mathcal{J}_0$ d'un courant à travers une surface en mouvement prend la forme

$$(14) \qquad \mathcal{J}_0 = \int_S (n_q J^q) \, dS \qquad \text{soit} \quad \mathcal{J}_0 = \int_S (\vec{n}.\vec{J}) \, dS \qquad \text{si} \quad \vec{v} = 0.$$

La condition aux limites de part et d'autre d'une surface en mouvement portant des courants-charges superficiels de densité K^p, s'écrit

$$(16) \qquad B^{pq}_{(+)} - B^{pq}_{(-)} = \mu_0 [K^p n^q - K^q n^p],$$

où B^{pq} est le tenseur $\vec{E}$, $\vec{B}$ (champ électrique et induction magnétique).

La densité de courant-charge superficiel fictif K^p équivalente à la polarisation et circulant sur la surface de séparation de deux milieux polarisés en mouvement s'écrit

$$(17) \qquad K^p = n_q \{ M^{pq}_{(+)} - M^{pq}_{(-)} \} \qquad (M^{pq}, \text{ tenseur de polarisation}).$$

En portant (17) dans (16), on obtient la condition aux limites à la surface de séparation de deux milieux polarisés en mouvement.

Ce sont là quelques exemples choisis parmi les plus simples, mais toutes les formules de la Physique contenant le vecteur unitaire $\vec{n}$ et l'élément de surface dS dans le système de repos, se généralisent immédiatement avec notre quadrivecteur unitaire n^p et notre élément de surface invariant (8), dans le cas des systèmes en mouvement.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Un problème d'états stationnaires en Théorie de la double solution.* Note (*) de M. **André Rot**, présentée par M. Louis de Broglie.

En étudiant le problème de la quantification des états stationnaires d'un corpuscule placé au centre d'une sphère de rayon R, en l'absence de champ, M. Louis de Broglie [1] a montré comment on pouvait écarter une objection basée sur un théorème de Sommerfeld. Nous montrons que ce résultat reste valable si le corpuscule est placé en un point quelconque à l'intérieur de la sphère.

Nous supposons, ce qui ne change rien au résultat, que le phénomène est symétrique autour de la droite joignant le centre de la sphère au corpuscule. D'après la Mécanique ondulatoire les fonctions d'onde $\psi_{n,m}(r, \theta)$ sont solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)\right]=-\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\psi=-k^2\psi$$

soit

$$\psi_{n,m}(r, \theta)=C_{n,m}\frac{J_{n+\frac{1}{2}}(k_{n,m}r)}{\sqrt{r}}P_n(\cos\theta)$$

les valeurs $k_{n,m}$ de k étant les racines non nulles de l'équation $J_{n+(1/2)}(kR)=0$ et le facteur de normalisation $C_{n,m}$ étant égal à $\sqrt{(2n+1)/(2\pi)}\{1/[RJ'_{n+(1/2)}(k_{n,m}R)]\}$.

D'après la Théorie de la double solution, la réalité physique est représentée à l'approximation linéaire par une onde $u(r, \theta)$, solution de l'équation

$$(1)\qquad \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial u}{\partial r}\right)+\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial u}{\partial\theta}\right)\right]+k^2u=\varepsilon\delta(r-r_0, \theta)$$

le second membre traduisant l'existence, au sein de l'onde, d'une singularité au point Q de coordonnées $(r_0, 0)$.

La solution générale de cette équation est

$$u=\begin{cases}\displaystyle\sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{\varepsilon}{8}(2n+1)\frac{J_{n+\frac{1}{2}}(kr_0)}{\sqrt{r_0}}\frac{N_{n+\frac{1}{2}}(kr)}{\sqrt{r}}+B_n\frac{J_{n+\frac{1}{2}}(kr)}{\sqrt{r}}\right]P_n(\cos\theta) & \text{si } r>r_0,\\ \displaystyle\sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{\varepsilon}{8}(2n+1)\frac{N_{n+\frac{1}{2}}(kr_0)}{\sqrt{r_0}}+B_n\right]\frac{J_{n+\frac{1}{2}}(kr)}{\sqrt{r}}P_n(\cos\theta) & \text{si } r<r_0.\end{cases}$$

Comme la véritable équation d'onde n'est pas linéaire dans la région voisine du point Q (région singulière) les constantes ε et B_n ne sont pas arbitraires. Posons

$$B_n = A_n \frac{(2n+1)\pi}{2} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}(kr_0)}{\sqrt{r_0}}.$$

La fonction u devant s'annuler sur la sphère k ne peut prendre que les valeurs $k'_{n,m}$ solutions de l'équation

$$(2) \qquad \frac{J_{n+\frac{1}{2}}(kR)}{N_{n+\frac{1}{2}}(kR)} = -\frac{\varepsilon}{4\pi A_n}.$$

Si ε est très petit et si l'on se place suffisamment loin du point Q, les fonctions d'ondes ainsi obtenues diffèrent très peu, (à un facteur près) des $\psi_{n,m}$ et $k'_{n,m} \simeq k_{n,m}$.

D'après un théorème de Sommerfeld, la solution de (1) pour $k \neq k_{n,m}$ s'écrit :

$$\varepsilon G_k(M ; Q) = \varepsilon \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\psi_{n,m}(Q)\,\psi_{n,m}(M)}{k^2 - k^2_{n,m}}$$
$$= \varepsilon \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2n+1}{2\pi R^2 \left[J'_{n+\frac{1}{2}}(k_{n,m}R)\right]^2} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}(k_{n,m}r_0)}{\sqrt{r_0}} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}(k_{n,m}r)}{\sqrt{r}} \frac{P_n(\cos\theta)}{k^2 - k^2_{n,m}}$$

$G_k(M, Q)$ étant la fonction de Green de l'opérateur $\Delta + k^2$ relativement à la sphère et au point Q. Effectivement cette fonction peut se construire directement :

$$G_k(M, Q) = \begin{cases} \displaystyle\sum_{n=0}^{\infty} \frac{2n+1}{8} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}(kr_0)}{\sqrt{r_0}} \frac{1}{\sqrt{r}} \\ \displaystyle\times\left[N_{n+\frac{1}{2}}(kr) - \frac{N_{n+\frac{1}{2}}(kR)}{J_{n+\frac{1}{2}}(kR)} J_{n+\frac{1}{2}}(kr)\right] P_n(\cos\theta) & \text{si } r > r_0, \\ \text{expression identique où l'on a permuté } r \text{ et } r_0 & \text{si } r < r_0, \end{cases}$$

et l'on peut démontrer l'équivalence de ces deux expressions de la fonction de Green. Pour les valeurs de k telles que (2) on a bien

$$u(r, \theta) = \varepsilon G_{k'_{n,m}}(M, Q).$$

On peut alors écrire

$$u = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\substack{p=1 \\ p \neq m}}^{\infty} \varepsilon \frac{\psi_{n,p}(Q)\,\psi_{n,p}(M)}{k'^2_{n,m} - k^2_{n,p}} + \varepsilon \frac{2n+1}{2\pi R^2 \left[J'_{n+\frac{1}{2}}(k_{n,m}R)\right]^2} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}(k_{n,m}r_0)}{\sqrt{r_0}} \frac{J_{n+\frac{1}{2}}(k_{n,m}r)}{\sqrt{r}} \frac{P_n(\cos\theta)}{k'^2_{n,m} - k^2_{n,m}}.$$

Prenant les développements limités aux premiers termes :

$$J_{n+\frac{1}{2}}(k'_{n,m}R) \simeq (k'_{n,m} - k_{n,m})\, J'_{n+\frac{1}{2}}(k_{n,m}R),$$

$$N_{n+\frac{1}{2}}(k'_{n,m}R) \simeq N_{n+\frac{1}{2}}(k_{n,m}R) = -\frac{2}{\pi R k_{n,m} J'_{n+\frac{1}{2}}(k_{n,m}R)},$$

il vient, d'après (2) :

$$k'^2_{n,m}-k^2_{n,m}\simeq 2\,k_{n,m}(k'_{n,m}-k_{n,m})\simeq \frac{\varepsilon}{\pi^2 A_n R^2\left[J'_{n+\frac{1}{2}}(k_{n,m}R)\right]^2},$$

de sorte que

$$u\simeq\sum_{n=0}^{\infty}\sum_{\substack{p=1\\p\neq m}}^{\infty}\varepsilon\frac{\psi_{n,p}(Q)\,\psi_{n,p}(M)}{k'^2_{n,m}-k^2_{n,p}}+B_n\frac{J_{n+\frac{1}{2}}(k_{n,m}r)}{\sqrt{r}}P_n(\cos\theta)$$

qui met en évidence la partie singulière et la partie régulière de l'onde u.

Si le point Q vient au centre de la sphère, seul le terme $n=0$ subsiste et u se réduit à :

$$u=-\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{\cos kr}{r}+A_0\frac{\sin kr}{r},$$

la condition (2) devenant

$$\frac{J_{\frac{1}{2}}(kR)}{N_{\frac{1}{2}}(kR)}=-\operatorname{tg}kR=-\frac{\varepsilon}{4\pi A_0};$$

c'est bien le résultat de M. Louis de Broglie.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) L. DE BROGLIE, *Une tentative d'interprétation causale et non linéaire de la Mécanique ondulatoire (la théorie de la double solution)*, Paris, 1956.

THERMODYNAMIQUE. — *Théorie statistique des effets osmotiques.* Note (*) de M. **Georges Petit**, transmise par M. Eugène Darmois.

Un effet osmotique peut être défini comme l'effet par lequel un système formé de deux milieux en présence, séparés par une membrane semi-perméable au sens le plus général du terme, primitivement en équilibre dynamique pour le « solvant pur », recouvre un nouvel équilibre dynamique pour ce solvant. Entre les deux équilibres, le système a subi une perturbation due à l'introduction, dans un des milieux, d'une substance dissoute, définie par « l'opacité » de la membrane vis-à-vis d'elle.

Pour rendre mathématiquement compte du rétablissement d'un tel équilibre perturbé, nous écrirons que la variation relative de probabilité de passage $\overleftarrow{p}_j$ d'une particule j de solvant du solvant pur vers la solution, sous l'influence de la pression, de la température, etc., est égale à cette même variation relative de probabilité $\overrightarrow{p}$ pour ces mêmes particules, dans le sens inverse (solution → solvant pur) sous l'influence des mêmes facteurs *et de la dilution* traduite par leur fraction particulaire N_j.

Théoriquement si $\overleftarrow{p}_j$ et $\overrightarrow{p}_j$ sont les probabilités de passage des particules j,

respectivement dans les sens ainsi définis, on aura

$$\frac{d\overleftarrow{p}_j}{\overleftarrow{p}_j} = \frac{d\overrightarrow{p}_j}{\overrightarrow{p}_j}, \tag{1}$$

$$dL_n\overleftarrow{p}_j = dL_n\overrightarrow{p}_j. \tag{2}$$

Dans le cas le plus simple d'un mélange binaire :

a. à température variable et pression constante, l'équation « cryométrique » généralisée s'écrira pour l'équilibre solution $\rightleftharpoons$ cristal par exemple :

$$\frac{\partial L_n\overrightarrow{p}_j}{\partial T}\,dT + \frac{\partial L_n\overrightarrow{p}_j}{\partial N_j}\,dN_j = \frac{\partial L_n\overleftarrow{p}_j}{\partial T}\,dT. \tag{3}$$

b. Sous l'influence de la dilution seule, à température constante, on aura pour l'équilibre solvant pur liquide $\rightleftharpoons$ solution l'équation fondamentale de l'effet osmotique hydrostatique :

$$\frac{\partial L_n\overrightarrow{p}_j}{\partial \pi}\,d\pi + \frac{\partial L_n\overrightarrow{p}_j}{\partial N_j}\,dN_j = 0, \qquad \left(\text{car la variation de } \overleftarrow{p} \text{ est nulle}\right), \tag{4}$$

où π est la pression osmotique.

Très généralement, pour un mélange polyparticulaire formé des particules *de nature quelconque* de type

$$\left\{\begin{array}{lll} \text{Solvant pur :} & \alpha \ldots i \ldots j \ldots \omega, & a \ldots b \ldots o; \\ \text{Corps dissous :} & \alpha \ldots i \ldots j \ldots \omega, & p \ldots q \ldots z; \end{array}\right. \tag{5}$$

où le « solvant vrai », avec Haase [1] est formé de l'ensemble $\alpha \ldots i \ldots j \ldots \omega$ de diverses origines et $a \ldots b \ldots o$, $p \ldots q \ldots z$ formant le seul « corps dissous vrai », et sur lequel on fait agir simultanément des facteurs x_n quelconques (avec $x_n \neq N$) on aura :

$$\sum_{n=1}^{n}\sum_{j=\alpha}^{\omega}\frac{\partial L_n\overleftarrow{p}_j}{\partial x_n}\,dx_n + \sum_{n=1}^{n}\sum_{b=a}^{o}\frac{\partial L_n\overleftarrow{p}_b}{\partial x_n}\,dx_n \tag{5}$$

$$= \sum_{n=1}^{n}\sum_{j=\alpha}^{\omega}\frac{\partial L_n\overrightarrow{p}_j}{\partial x_n}\,dx_n + \sum_{n=1}^{n}\sum_{b=a}^{o}\frac{\partial L_n\overrightarrow{p}_b}{\partial x_n}\,dx_n + \sum_{i=\alpha}^{\omega}\frac{\partial L_n\overrightarrow{p}_j}{\partial N_j}\,dN_j + \sum_{b=a}^{o}\frac{\partial L_n\overrightarrow{p}_b}{\partial N_b}\,dN_b.$$

Cette équation s'applique dans le cas très général d'une particule quelconque et de conditions d'action quelconques agissant simultanément.

La fonction p peut théoriquement varier suivant la nature des particules. Elle obéit donc suivant celle-ci aux statistiques de Bose-Einstein, Fermi-Dirac ou de Gauss-Maxwell-Boltzmann.

Dans le cas le plus simple où s'applique la statistique classique

$$\overleftarrow{p}_j = e^{\frac{\overleftarrow{\mu}_j^0}{RT}}, \tag{6}$$

$$\overrightarrow{p}_j = N_j \gamma_j \, e^{\frac{\overrightarrow{\mu}_j^0}{RT}}, \tag{7}$$

où γ_j est l'activité de j dans la solution.

Les μ_j^0 sont les potentiels chimiques de Gibbs, c'est-à-dire les énergies libres monoparticulaires de j ($\mu_j^0 = U_j^0 + pV - TS_j^0 + \ldots$) nécessaires pour franchir la barrière de potentiel.

On voit immédiatement, en notant que $\overrightarrow{\mu}_j^0 - \overleftarrow{\mu}_j^0 = L_f =$ chaleur de fusion que l'on trouve à partir de (6), (7), (3) et (5) la relation cryométrique classique :

$$\sum_{i=\alpha}^{\omega} L_n N_j \gamma_j + \sum_{b=a}^{0} L_n N_b \gamma_b = \int_{T_0}^{T} \frac{L_f}{RT^2} dT.$$

La formation de cristaux mixtes se traduit par l'équation (5) où l'on ajoute dans le premier membre la portion de la fraction molaire des particules $p \ldots q \ldots z$ qui passent dans le solvant.

Notons que pour deux milieux en équilibre dynamique pour j, on peut imaginer théoriquement deux fonctions de probabilité distinctes, obéissant l'une et l'autre à deux statistiques différentes.

Par exemple dans l'équilibre : électron d'un métal $\rightleftharpoons$ ion en solution du métal, on peut peut-être admettre la statistique de Fermi-Dirac pour le « gaz » électronique dans le métal et de Gauss-Maxwell-Boltzmann pour les ions.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) HAASE, *Z. Naturforschg*, 8*a*, 1953, p. 380-393.

THERMODYNAMIQUE. — *Détermination de la viscosité de l'azote comprimé jusqu'à* 3 000 kg/cm². Note (*) de MM. **Flavien Lazarre** et **Boris Vodar**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons mesuré la viscosité de l'azote à 25°, 50° et 75°C jusqu'à 3000 kg/cm², par une méthode d'écoulement dans un capillaire sous l'action d'une légère surpression de mercure, dont le niveau est repéré par des contacts isolés. Le viscosimètre, qui est métallique, est équipé avec un capillaire interchangeable en Pyrex d'environ 0,15 mm de diamètre intérieur et 600 mm de long. Il est enfermé dans l'enceinte laboratoire entièrement remplie du gaz en expérience (azote type R de la Société « Air liquide »). Celui-ci est comprimé à la pression de travail par un multiplicateur.

La surpression de mercure est obtenue par le déplacement, à l'aide d'une bobine électromagnétique, d'un plongeur (en tungstène et fer) immergé dans le mercure. Le relevage du plongeur amène le niveau du mercure en dessous de la communication A-B (*fig.* 1). L'immersion du plongeur relève le niveau dans les deux parties A et B, mais plus dans B que dans A où l'écoulement du fluide est freiné par le capillaire C. On obtient ainsi une dénivella-

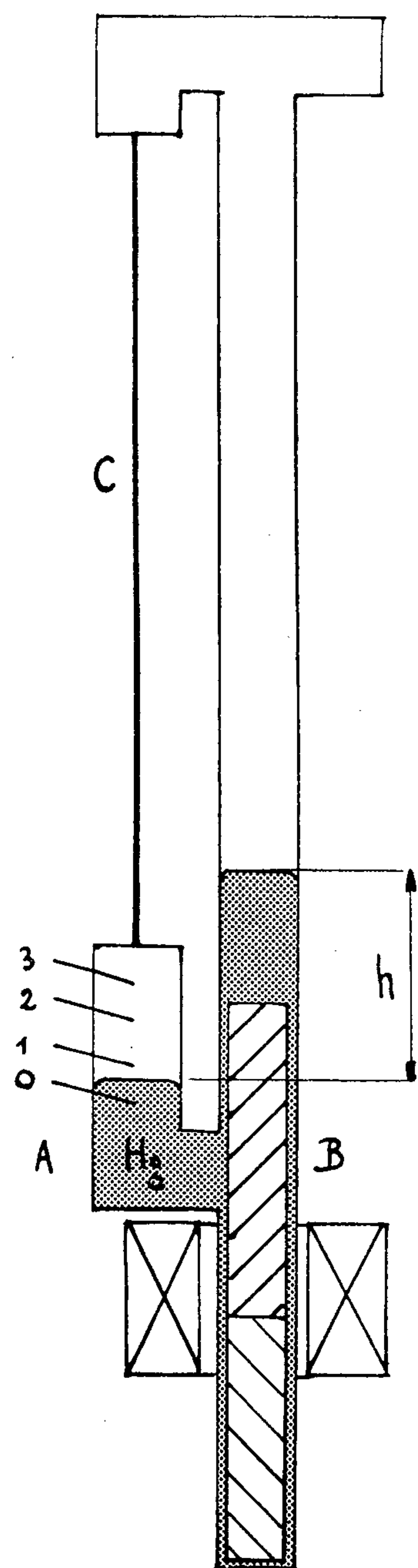


Fig. 1.

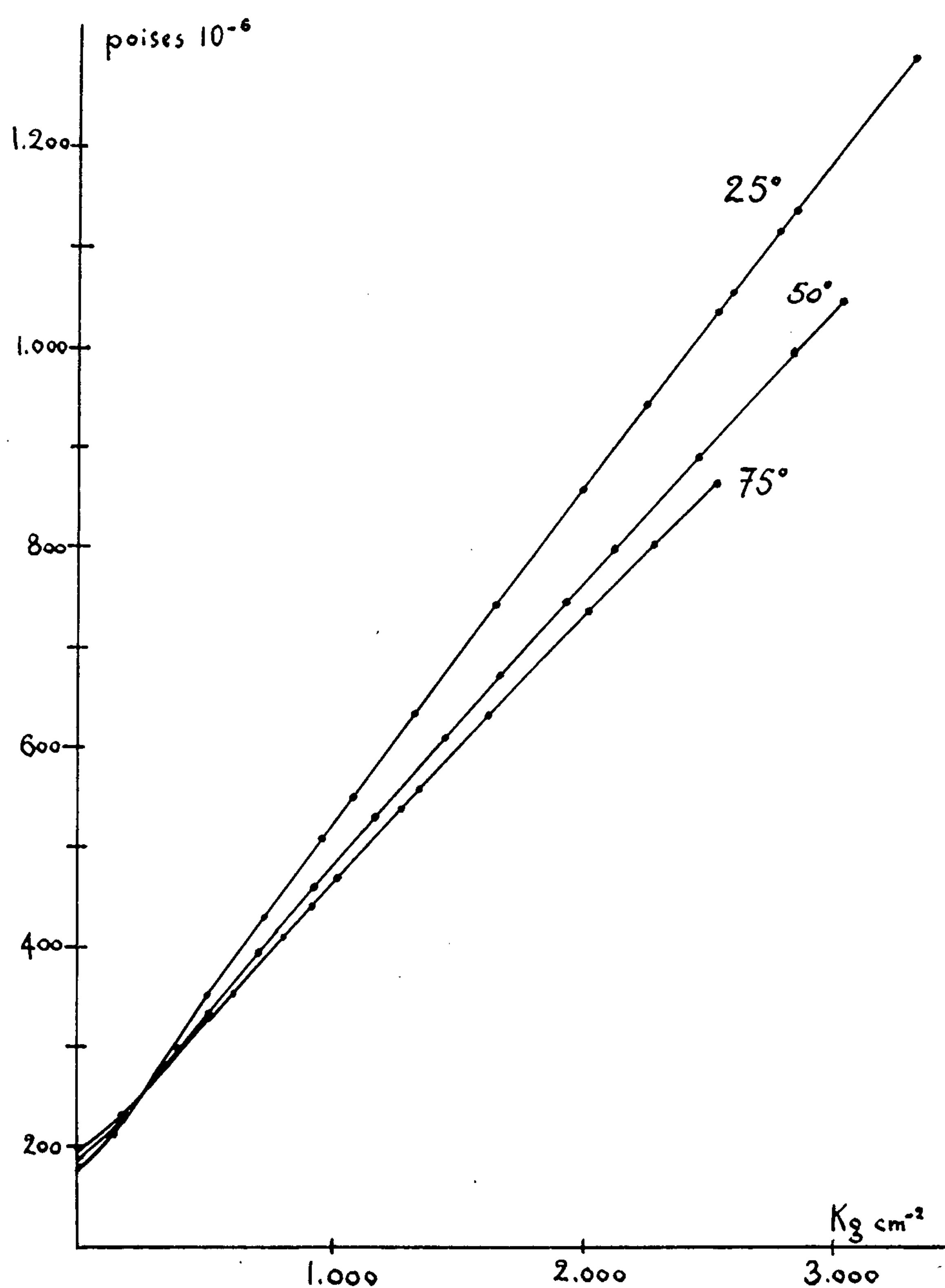


Fig. 2.

tion h de mercure. La loi de variation de cette dénivellation est de la forme $\log(h/h_0) = K(\rho - \sigma)\,t/\eta$ où ρ est la masse spécifique du mercure, σ celle du gaz, η sa viscosité, t le temps écoulé depuis le passage au contact O où la dénivellation est h_0, et K la constante de l'appareil, obtenue par étalonnage, et dépendant du capillaire et des sections de A et B. Entre deux contacts, on a $h = h_0 - (a + V/S)$ où a est la distance des contacts, V le volume entre eux

et S la section droite de B. Le temps t est mesuré par un chronographe imprimant Brillié au 1/100 s, qui enregistre le passage du mercure à chaque contact. h_0 est connu soit par une détermination géométrique, soit à l'aide des mesures de temps aux contacts 1 et 2, puisqu'on a : $[\log(h_2/h_0)]/[\log(h_1/h_0)] = t_2/t_1$. La connaissance de tous ces éléments permet de calculer η, et de faire les corrections des effets de température et de pression.

Les corrections sont faites à partir des données de compressibilité du gaz (7), des matériaux du viscosimètre : verre Pyrex (3), métaux (4) et enfin du mercure (1). La plus importante est celle due à la variation de volume du mercure, qui entraîne une diminution de la dénivellation h_0 en fonction de la pression atteignant 1 mm à 3000 kg/cm² pour une valeur de h_0 voisine de 20 mm.

L'erreur la plus notable est celle due à la dispersion des mesures des temps d'écoulement dont la reproductibilité est de l'ordre de 0,5 %, les caractéristiques géométriques de l'appareil ainsi que sa constante étant connues à 0,3 % par étalonnage effectué avec du benzène, de l'éther sulfurique et de l'azote à pression atmosphérique. Dans cette série d'expériences, la pression a été mesurée avec un manomètre de précision à 1 %, et la température du bain mesurée avec un thermomètre à mercure au 1/20°C. Les résultats sont reportés sur la figure 2.

La viscosité de l'azote à basse pression a été mesurée par un certain nombre d'auteurs (2), (5), (8) mais à notre connaissance seuls Michels et Gibson (6) ont fait des mesures jusqu'à 1000 kg/cm². Nos résultats, jusqu'à cette pression, concordent avec les leurs à mieux que 1 %.

P en kg/cm².	25°.	50°.	75°.
1	177	187	198
500	348	332	324
1000	526	488	472
1500	700	632	610
2000	868	772	740
2500	1030	922	863
3000	1195	1052	
3250	1280		

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) K. E. Bett, K. E. Weale et D. M. Newitt *British J. App. Phys.*, 5, 1954, p. 243-251.
(2) H. Boyd, *Phys. Rev.*, 35, 1930, p. 1284.
(3) P. W. Bridgmann, *Amer. Journ. Science*, 10, 1925, p. 359-367.
(4) P. W. Bridgmann, Physics of High Pressure. Bell and Sons Ltd., 1949.
(5) J. Kestin et K. Pilarczyk, *Trans. ASME*, 76, 1951, p. 987.
(6) A. Michels et R. O. Gibson, *Proc. Roy. Soc.*, 134 A, 1932, p. 288.
(7) A. Michels, H. M. Wouters et J. de Boer, Public. Institut Van der Waals, n° 51, 1936.
(8) W. L. Sibait, G. A. Hawkins et H. L. Solberg, *Trans. ASME*, 65, 1943, p. 401.

ACOUSTIQUE. — *Sur la fréquence des ondes sonores émises par un jet d'air à grande vitesse.* Note (*) de M[lle] **Marie Merle**, transmise par M. Jean Cabannes.

En faisant varier la pression génératrice d'un jet de révolution, on observe que les fréquences des sons émis sont distribués en plusieurs étages successifs. Pour les jets bidimensionnels, la distribution est continue; pour un jet sortant d'un ajutage carré, deux étages ont pu être observés. Les sons émis par un jet bidimensionnel sont plus graves que ceux émis par un jet issu d'une section carrée de même hauteur.

Nous avons vu dans une Note précédente (1) que l'on peut relever les fréquences des sons émis par un jet d'air supersonique avec une grande précision au moyen d'un montage très simple. En faisant varier la pression génératrice dans trois tuyères convergentes de révolution de 8, 6 et 4 mm de diamètre, nous avions pu observer des discontinuités de fréquence divisant l'étendue possible des pressions en trois domaines.

Pour compléter ce travail, nous avons étudié des jets de révolution de plus grands diamètres (jusqu'à ø = 14 mm) et des jets bidimensionnels.

Nous avons pu ainsi observer qu'en faisant varier la pression du réservoir depuis la pression critique jusqu'à 7 kg/cm² pour les *jets de révolution*, la distribution des fréquences des sons émis présente cinq étages successifs (plus ou moins enchevêtrés) d'importance et de stabilité très inégale (*fig.* 1).

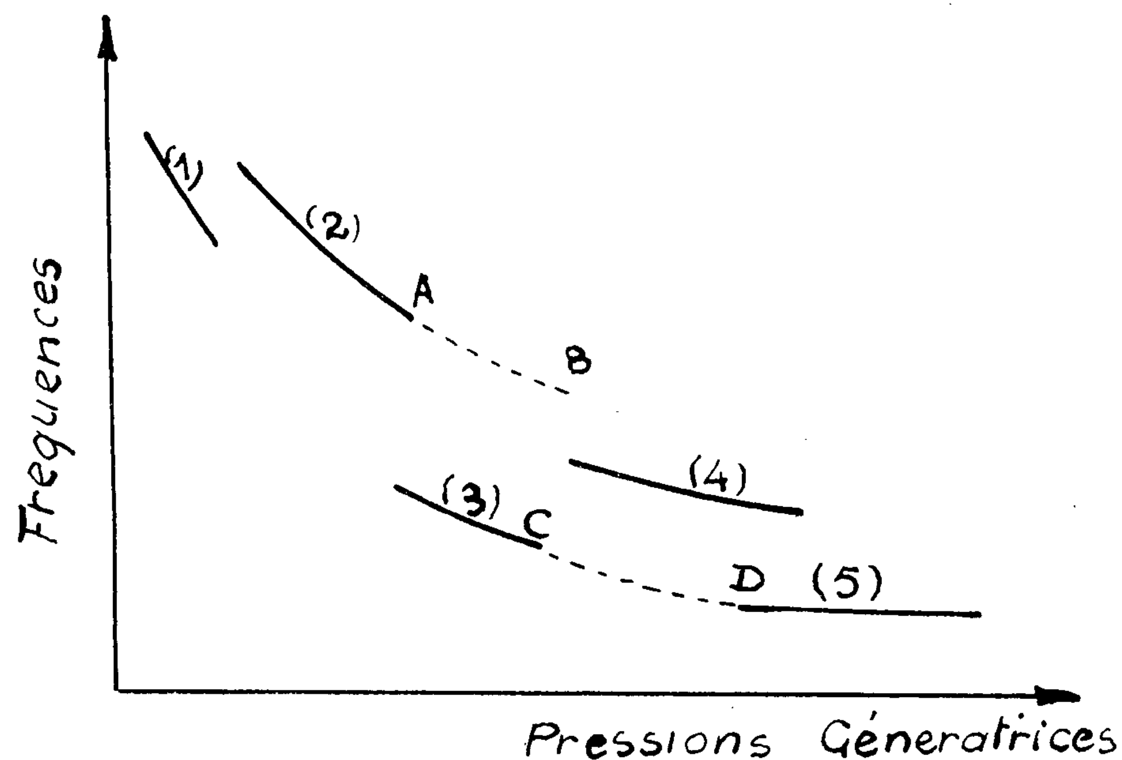


Fig 1. Jets de révolutions

Ces différents domaines sont étroitement liés à la structure périodique du jet. Les dimensions des cellules correspondantes croissent avec la pression

(*fig.* 2 à 6). Leur structure présente précisément des changements (plus ou moins brusques) aux pressions pour lesquelles des discontinuités de fréquences sont observées ([2]).

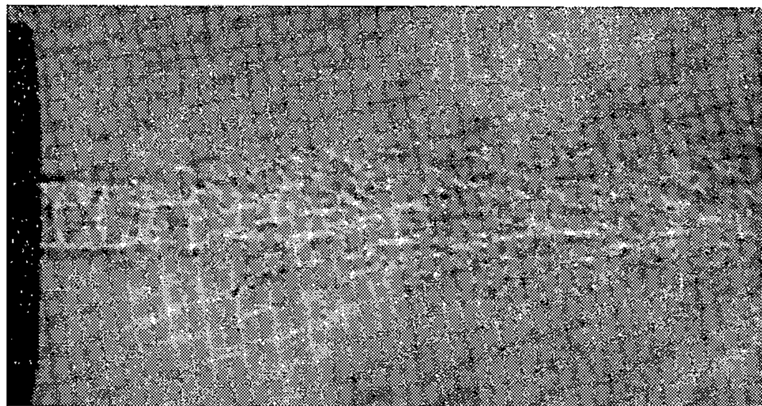


Fig. 2.

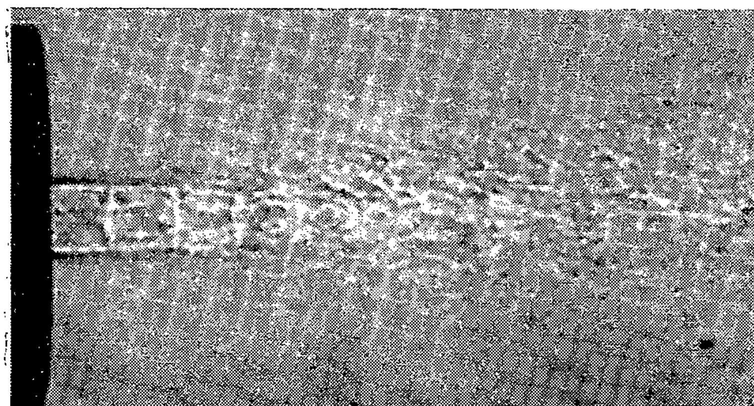


Fig. 3.

Le domaine (1) est instable, peu « visible » étant données les faibles valeurs de la pression et les hautes fréquences. (*Voir* sur la figure 2 un ombrogramme donnant la structure du jet dans ce domaine.)

Le domaine (2) est stable, de hautes fréquences, plus ou moins perturbé dans la région AB par la coexistence du domaine (3) (*fig.* 3).

Le domaine (3) est très instable, il s'étale lorsqu'on fait croître le diamètre du jet (voir *fig.* 4 où une onde de choc conique s'amorce à l'intérieur de la cellule).

Le domaine (4) est très stable, l'émission est bien visible, c'est le domaine donnant les meilleures observations strioscopiques (voir *fig.* 5 où l'onde de choc conique est nettement établie).

Le domaine (5) est instable, pas toujours visible selon l'ajutage, il semble prolonger le domaine (3) au-delà de C. D. (*fig.* 1) (voir *fig.* 6 où le cône

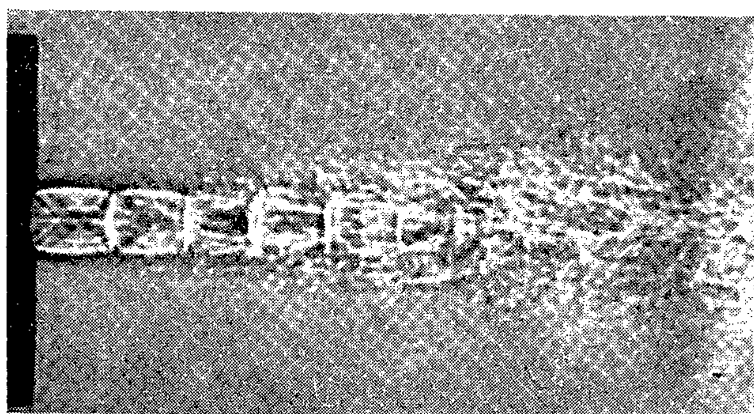


Fig. 4.

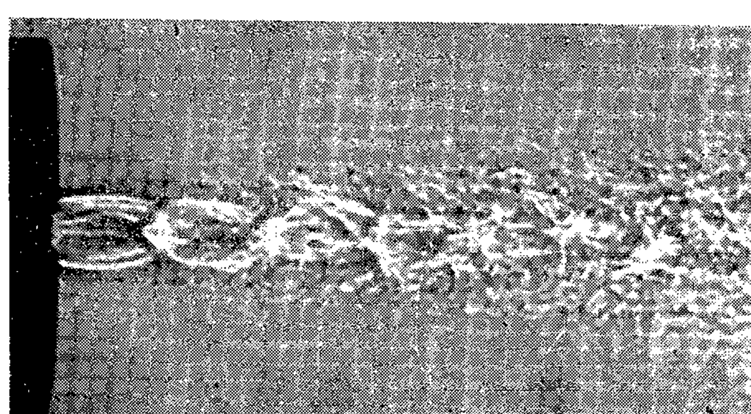


Fig. 5.

précédent est tronqué par une onde de Riemann).

En définitive, les domaines (2) et (4) seuls observés dans nos premiers essais avec des petits ajutages correspondent aux deux domaines stables où les ondes sont bien visibles.

Pour les jets *bidimensionnels* (*fig.* 7) (issus d'une fente plus ou moins aplatie) ces discontinuités de fréquence n'existent pas. La structure du jet ne subit du reste pas de changements brusques et caractéristiques lorsqu'on fait varier la pression génératrice. Nous avons remarqué que

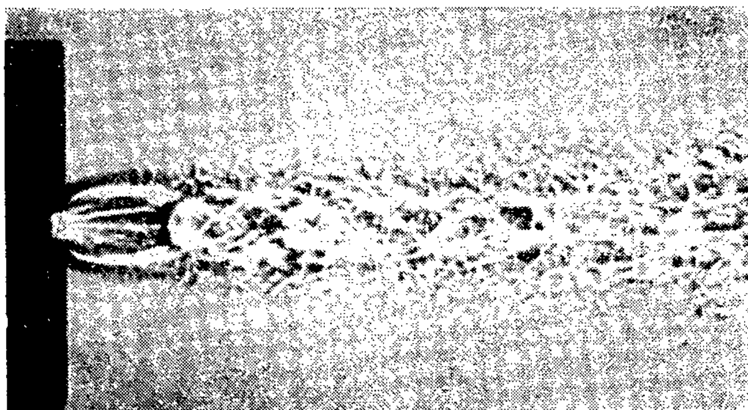


Fig. 6.

l'émission est d'autant plus visible à des pressions élevées que la largeur de l'orifice est plus grande par rapport à la hauteur, c'est-à-dire que la pression limite permettant une observation de l'émission rétrograde vers les basses pressions lorsqu'on diminue la largeur du jet sans modifier sa hauteur.

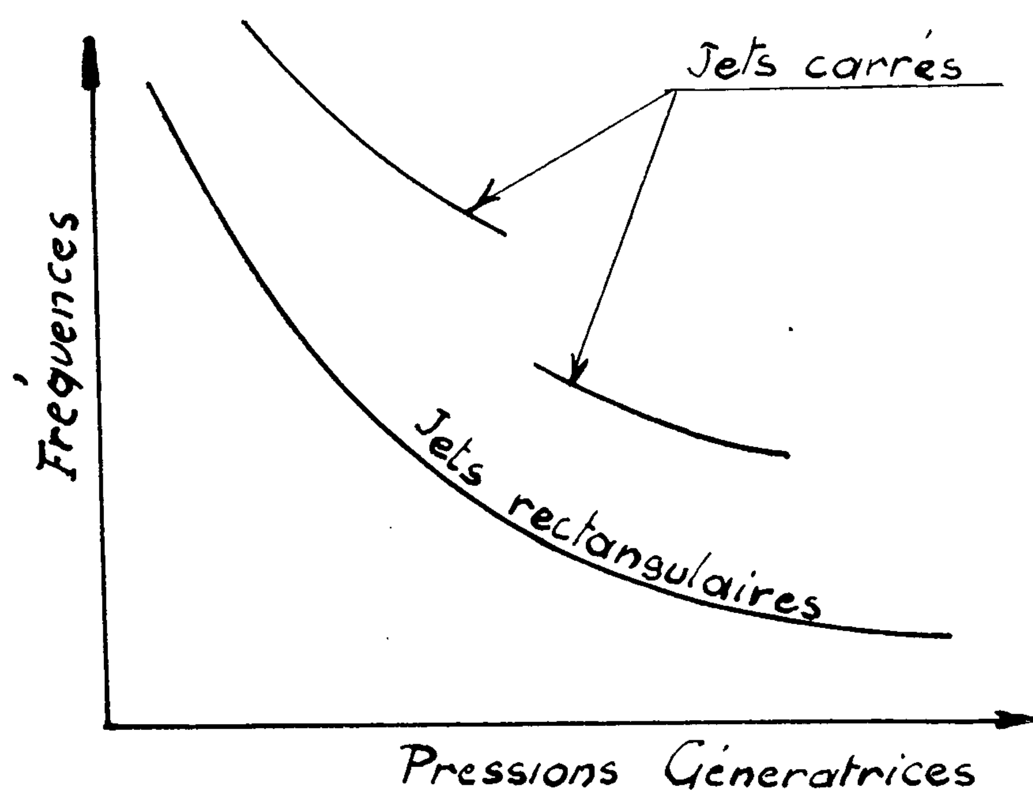


Fig 7. Jets bidimensionnels

Pour des jets *carrés* (*fig.* 7) (ajutage en forme de tronc de pyramide) les fréquences sont nettement plus élevées que celles émises par les jets *rectangulaires* de même hauteur. De plus des discontinuités de fréquence apparaissent divisant les pressions possibles en deux domaines qui semblent correspondre aux domaines (2) et (4) d'un jet de révolution de même débit.

Nous avons encore pu observer qu'un ajutage rectangulaire dont la longueur est inférieure à deux fois la hauteur, donnait des fréquences sans discontinuité, inférieures à celles du jet carré correspondant, mais plus élevées que celles correspondant à un jet de même hauteur mais de plus grande largeur.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) M. MERLE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2055.

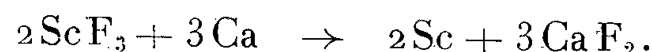
(2) M. MERLE, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1972.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de scandium métallique pur en lingots par calcio-thermie.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Achard, Paul Caro** et **Jean Loriers**, présentée par M. Paul Lebeau.

Cette Note résume les derniers résultats obtenus au Laboratoire des Terres rares du Centre National de la Recherche Scientifique à Bellevue, dans l'étude des procédés de préparation du scandium. Ce métal peut être obtenu avec un excellent rendement par action du calcium sur le fluorure, en creuset de tantale. Sa structure est hexagonale compacte, mais on y décèle aussi une forme cubique à faces centrées.

Jusqu'à présent, on a publié peu de résultats sur la préparation du scandium métallique. Après les essais de Fischer, Brunger et Grieneisen (1), qui ont obtenu de petites quantités de métal assez impur (94 à 98 %), par électrolyse du chlorure anhydre, le premier travail important est celui qui a été réalisé au Laboratoire des Terres rares de Bellevue par V. K. Iya (2). Celui-ci a préparé le scandium par distillation d'alliages Sc-Mg et Sc-Zn, obtenus par action de Mg ou de Zn sur Cl_3Sc. Le magnésium et le zinc peuvent en effet être complètement éliminés de ces alliages par distillation sous vide à haute température, suivant la technique décrite par Trombe et Mahn (3).

En vue de la préparation rapide de quantités plus importantes de métal, nous avons expérimenté une autre méthode, qui est celle que Spedding et Daane (4) ont préconisée pour la préparation des métaux des terres rares. Elle consiste à réduire le fluorure par le calcium en creuset de tantale. Appliquée au scandium, cette méthode nous a donné des résultats très satisfaisants : dès le premier essai, nous avons obtenu un lingot de près de 4,5 g de scandium de bonne pureté, à partir de 10 g de fluorure, ce qui correspond pratiquement au rendement théorique de la réaction :



$$2\,ScF_3 + 3\,Ca \rightarrow 2\,Sc + 3\,CaF_2.$$

Le mode opératoire que nous avons adopté est le suivant :

a. Préparation du fluorure. — La matière première utilisée est un oxyde de scandium très pur, obtenu par précipitation fractionnée de

l'oxalate en présence d'acide éthylène-diamino-tétracétique agissant comme complexant. Après dissolution chlorhydrique, on précipite par l'acide fluorhydrique, dans un bécher en polyéthylène. Le fluorure gélatineux et impossible à sécher, est rendu cristallin par décantation et évaporation au bain-marie en présence d'une nouvelle quantité d'acide fluorhydrique. On peut finalement décanter la quasi-totalité du liquide surnageant, et l'on termine la dessiccation en creuset de platine, à 500° C.

b. Calcio-thermie. — Le fluorure sec est additionné d'un poids égal de calcium pur en limaille et d'un excès de fluorure alcalin-terreux, pour augmenter la masse de flux. (Nous avons employé avec un bon résultat le fluorure de Ba, à raison de 15 g pour 10 de fluorure de scandium.) Le mélange est comprimé fortement à la presse, de façon à obtenir une masse compacte, et placé dans un creuset cylindrique en tantale. La masse est ensuite chauffée au four haute fréquence en atmosphère d'argon. La réaction, très exothermique, s'amorce facilement et se poursuit ensuite jusqu'à réduction totale de F_3Sc. On porte la température à 1500-1600° pendant 5-6 mn, pour permettre au scandium formé de se rassembler malgré la faible différence de sa densité avec celle du flux. Après refroidissement et élimination du flux, on retrouve au fond du creuset un lingot compact de forme hémisphérique, facile à détacher du tantale.

Le scandium obtenu par cette méthode est pratiquement exempt de calcium. Par analyse spectrographique ([5]), on en a décelé environ 0,1 % dans le lingot brut, pour une teneur totale en impuretés inférieure à 0,2 %. Il est facile d'éliminer les dernières traces de calcium par une simple fusion sous vide vers 1500° C.

La préparation du scandium par calcio-thermie présente donc divers avantages : l'emploi du fluorure est préférable à celui du chlorure anhydre qu'il est difficile d'obtenir exempt d'oxychlorure. D'autre part, le rendement de la réaction est excellent et l'on peut obtenir en une seule opération un scandium à environ 99,8 %. Enfin, la méthode se prête sans difficulté à la préparation de grosses quantités de métal.

Divers examens ont été effectués sur les échantillons massifs ainsi préparés :

Le métal est assez mou, sa dureté Brinell est de 143 (charge 3 000 kg, bille 10 mm). Sa densité déterminée par la méthode du pycnomètre est voisine de 3,3.

Sa structure cristalline, déterminée aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer, est hexagonale compacte, avec $a = 3{,}29$ Å, $c = 5{,}21$ Å. Ces valeurs sont assez proches de celles données par K. Meisel ([6]) pour le scandium préparé par Fischer ($a = 3{,}30$, $c = 5{,}23$). Spedding, Daane et Hermann ([7]) viennent de publier des résultats un peu différents ($a = 3{,}309$, $c = 5{,}273$) obtenus sur un scandium en couche mince distillé

sur tantale. Nous avons retrouvé également la phase cubique à faces centrées ($a = 4{,}532$ Å) observée par Meisel à côté de la phase hexagonale, mais le paramètre trouvé pour notre métal est légèrement plus petit ($a = 4{,}48$ Å). Signalons d'ailleurs que l'intensité des raies de la phase cubique sur les diagrammes de rayons X semble directement liée à l'état de corrosion de la surface métallique, donc à la présence d'oxyde. Cet oxyde ayant également une structure cubique, avec $a = 4{,}92$, on peut supposer que la forme cubique du métal prend naissance par épitaxie au voisinage des zones oxydées. Nous nous proposons de poursuivre l'étude pour vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) *Z. anorg. allgem. Chem.*, **231**, 1937, p. 54.

(2) *Contribution à l'étude de la chimie du scandium* (*Thèse*, Paris, 1955).

(3) *Comptes rendus*, **217**, 1943, p. 603.

(4) *J. Metals*, **6**, 1954, p. 504.

(5) L'analyse spectrographique a été effectuée au Centre d'Études nucléaires de Saclay. Les observations micrographiques au Centre de Traitements thermiques de Vitry, et l'étude aux rayons X au Service de Cristallographie appliquée du C. N. R. S. à Bellevue.

(6) *Naturwissenschaften*, **27**, 1939, p. 230.

(7) *Acta Cryst.*, **9**, juillet 1956, p. 559.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la décomposition des oxalates de cobalt et de nickel.* Note (*) de MM. **André Boullé** et **Robert David**, présentée par M. Paul Lebeau.

Le métal M, présent dans la phase solide résultant de la décomposition des oxalates C_2O_4M étudiés, existe en partie sous la forme cristalline de l'oxyde MO dont il provient par réduction.

Un mécanisme de décomposition de l'oxalate de plomb a été établi dans une Note antérieure (1); il permet d'interpréter les résultats des analyses des gaz dégagés, des analyses pondérales des solides obtenus et également les diagrammes X. Il comporte deux étapes : 1° décomposition proprement dite avec formation d'oxyde PbO; 2° réduction d'une fraction variable, suivant les conditions opératoires, de PbO par l'oxyde de carbone dégagé. Cette possibilité de réduction à basse température a été vérifiée dans des expériences indépendantes non seulement pour PbO mais aussi pour CoO et NiO.

La décomposition des oxalates de cobalt $C_2O_4Co\,2H_2O$ et de nickel $C_2O_4Ni\,2H_2O$ dont l'étude fait l'objet de la présente Note peut être expliquée par un mécanisme analogue. Les sels ont été préparés par précipitation de solutions de nitrates par l'oxalate d'ammonium selon le mode

opératoire décrit par Robin [2]. Cet auteur a étudié la décomposition de divers oxalates dans des conditions parfois différentes des nôtres en vue de préparer des oxydes mixtes par calcination de mélanges d'oxalates réalisés par coprécipitation.

A. Décomposition de l'oxalate de cobalt. — Nos expériences effectuées soit dans le vide, soit en courant d'azote ont montré qu'à toute température le mélange gazeux recueilli contient de l'oxyde de carbone parfois jusqu'à 8 %. Des bilans complets de la réaction ont été établis grâce à un appareillage convenable et aux dosages de CO, CO_2, H_2O et à la pesée du produit final qui contient un pourcentage d'oxyde CoO non réduit correspondant à la quantité de CO trouvée dans les gaz. Ces bilans sont très précis lorsque la décomposition de l'oxalate est effectuée à température supérieure à 375°; au-dessous de cette température le cobalt est pyrophorique : son oxydation à l'air fait perdre toute signification à la pesée du solide final ainsi qu'aux intensités relatives des raies de son diagramme X de poudres. Aussi l'exposé des résultats de l'analyse cristalline (réalisée en rayonnement monochromatique) comporte-t-il deux parties :

1° *Décomposition à température inférieure à* 375°. — Il convient de l'effectuer sous vide et de conserver également sous vide le produit obtenu. Deux cas sont à distinguer :

a. La masse d'oxalate soumise à la décomposition sous vide entretenu à 300° est seulement de quelques milligrammes; elle est placée dans une petite cuve en verre d'une forme telle, qu'après avoir été scellée, elle peut être fixée sur le pourtour de la chambre Seamann-Bohlin. Le produit préparé ainsi a un diagramme X qui est celui de CoO à raies larges et floues; conservé dans la petite cuve scellée pour des recuits d'une semaine successivement à 425° puis à 500°, il subit une évolution mise en évidence par un affinement des raies de CoO et par l'apparition de la raie la plus intense caractérisant la variété β cubique du cobalt, stable à haute température. Une explication de cette observation pourrait être la suivante : La réduction de CoO par l'oxyde de carbone (deuxième temps de la décomposition de C_2O_4Co) c'est-à-dire l'enlèvement des atomes d'oxygène s'effectuerait sans modification du réseau de l'oxyde qui présenterait néanmoins des lacunes. Un phénomène analogue a été observé par P. Jolibois et A. Sancelme [3] lors de la réduction électrolytique des oxydes de cuivre par l'hydrogène; une partie du métal obtenu conserve la structure de l'oxyde CuO (ou Cu_2O) mais cette structure disparaît par recuit sous vide à 215°.

La décomposition de petites quantités d'oxalate de cobalt conduit donc à un mélange d'oxyde CoO et de cobalt, la majeure partie du métal ayant conservé la structure cristalline de l'oxyde; il est alors dans un

état instable et un recuit à 500° sous vide le transforme en la variété β stable à cette température.

Signalons que la présence de métal est décelée également par le fait que le mélange précédent est attirable par l'aimant.

b. Les résultats sont différents lorsqu'on décompose des quantités d'oxalate d'environ 1 g. Grâce au dispositif mis au point dans ce cas, il est possible tout en maintenant le solide final sous vide de prélever un échantillon dans un petit tube scellé qui sert de préparation pour l'analyse cristalline. Les raies figurant sur le diagramme X du produit (ainsi protégé de tout contact avec l'air) sont celles : de Co β (intenses), de Co α (faibles) et de CoO (très faibles). Si ce produit est recuit sous vide à 500°, seules subsistent les raies du cobalt β. La disparition des raies de CoO prouve qu'elles ne sont pas attribuables à de l'oxyde CoO ayant lui-même échappé à la réduction par CO mais à du métal provenant comme précédemment de la réduction de l'oxyde sans changement de structure; néanmoins de l'oxyde peut exister dans le produit de décomposition mais en pourcentage trop faible pour être décelé par ses raies caractéristiques.

En conclusion, la décomposition de poids notable d'oxalate de cobalt conduit à du métal sous ses diverses formes allotropiques; les transformations des variétés les unes dans les autres étant lentes dans la zone de température fixée, il n'est pas surprenant de les observer simultanément.

2° *Décomposition à température supérieure à 375°*. — Le cobalt n'étant plus pyrophorique les dispositifs employés précédemment sont inutiles. Les diagrammes X des produits de décomposition présentent les raies de Co α, Co β, CoO (très faibles). Si les solides examinés résultent de décompositions effectuées à des températures de plus en plus élevées, les raies de CoO disparaissent les premières cependant que les raies de Co β deviennent plus intenses et subsistent seules au-dessus de 500°. L'existence à la température ordinaire où elle est instable de la variété β du cobalt peut être expliquée par l'observation suivante d'Edwards et Lipson (4) : à la température ambiante la transformation $\beta \to \alpha$ est d'autant plus lente que la granulométrie des échantillons est plus faible; or le métal que nous préparons est à l'état de poudre très fine.

B. Décomposition de l'oxalate de nickel. — Les résultats sont identiques à ceux obtenus pour l'oxalate de cobalt; ils sont plus simples aussi car une seule variété cristalline de nickel existe dans la zone de température étudiée; enfin la teneur en oxyde de la phase solide est toujours très faible quel que soit le mode opératoire utilisé.

Au-dessous de 375° le métal est pyrophorique : les diagrammes X des phases solides présentent les raies larges et floues du nickel et de l'oxyde NiO. Mais par recuit sous vide à 500° le métal ayant la structure de l'oxyde se transforme et les raies correspondantes disparaissent, cepen-

dant que celles du nickel s'affinent. Il n'y a pas à tenir compte ici comme dans le cas du cobalt de la quantité d'oxalate décomposé.

Au-dessus de 375° les produits préparés sont caractérisés par des diagrammes X sur lesquels les raies correspondant à la structure oxyde sont très faibles.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) R. David, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 782.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 1078.

(3) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 1007.

(4) *J. Inst. Metals*, 69, 1943, p. 177.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation des esters d'acides à groupement méthylène actif avec les α-cétols.* Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **Jacques Dreux**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'acétylacétate d'éthyle réagit sur les α-cétols pour donner des γ-lactones à fonction éthylénique et cétonique; l'ester malonique et l'ester cyanacétique conduisent à des lactones éthyléniques à fonction ester ou nitrile.

Au cours d'une étude sur l'extension de la réaction de Carroll, nous avons été conduits à faire réagir l'ester acétylacétique sur les α-cétols, en présence d'isopropylate d'aluminium. Il se produit une réaction avec élimination d'alcool éthylique et d'eau conduisant à une lactone éthylénique et cétonique; exemple : la méthyl-3 butanol-3 one-2 (I) et l'ester acétylacétique donnent le *diméthyl*-3.4 *acétyl*-2 *pentène*-2 *olide*-4.1 (II).

Il est probable que la réaction se passe en deux temps : *a.* alcoolyse donnant de l'alcool éthylique et l'ester dicétonique (III); *b.* l'ester (III) se cyclise par perte d'eau entre la fonction cétone apportée par l'α-cétol et le groupement méthylène actif acétylacétique.

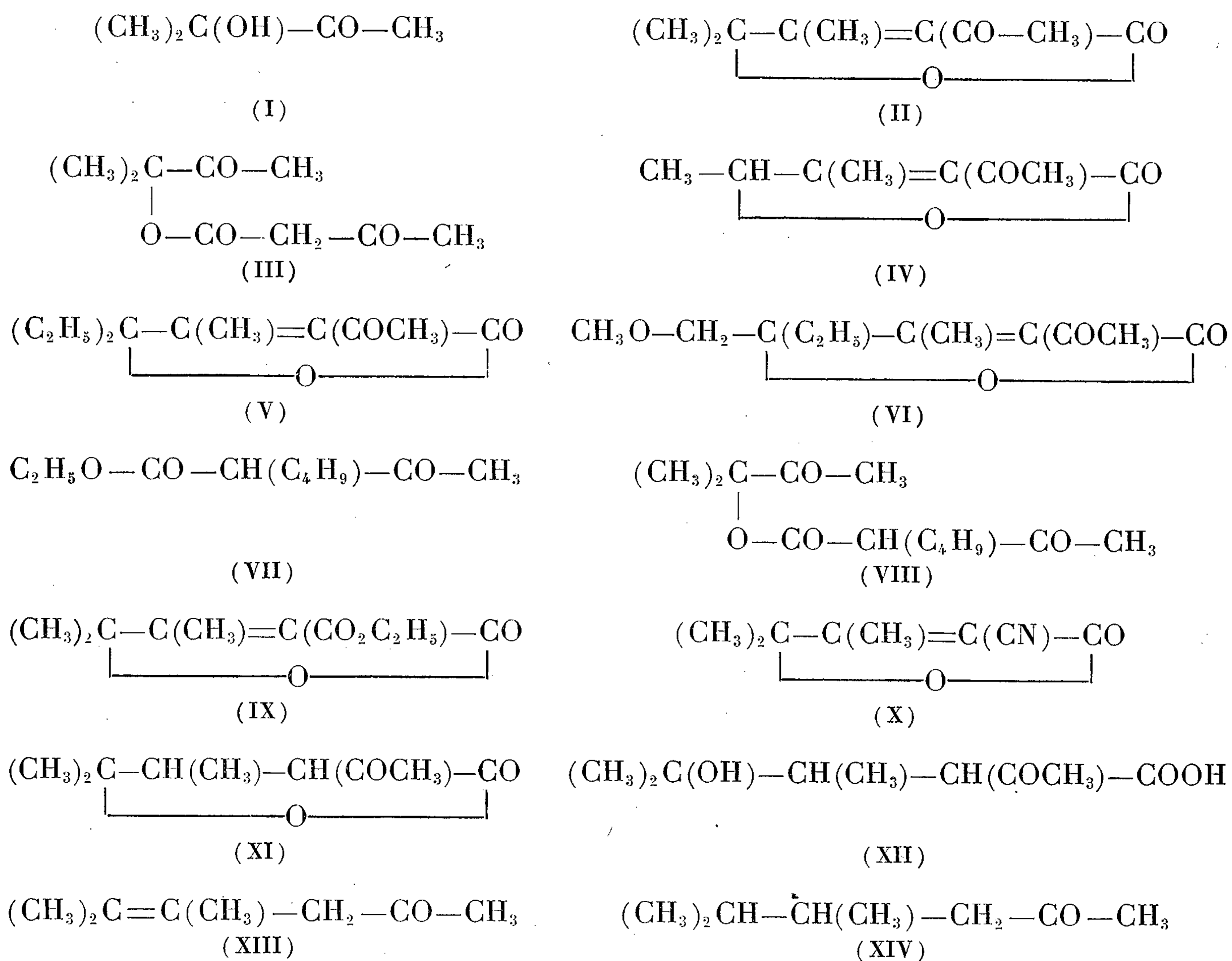
La formation de lactones cétoniques est également observée si l'on remplace la méthylbutanolone par d'autres α-cétols comme butanol-3 one-2, éthyl-3 bentanol-3 one-2 et méthoxy-4 éthyl-3 butanol-3 one-2; on obtient alors les lactones (IV), (V) et (VI).

Par contre, si l'on engage un ester acétylacétique monosubstitué comme le butylacétylacétate d'éthyle (VII), la cyclodéshydratation ne peut se faire et, à partir de l'α-cétol (I) par exemple, on n'obtient que l'ester dicétonique correspondant (VIII).

Enfin, en remplaçant l'ester acétylacétique par le malonate d'éthyle ou par le cyanacétate d'éthyle, on aboutit à des lactones éthyléniques à fonction ester (IX) ou à fonction nitrile (X).

La constitution de (II) a été établie de la façon suivante : *a.* par hydrogénation catalytique, on obtient la lactone saturée (XI); *b.* par hydrolyse, en milieu

acide, la lactone (XI) conduit à un acide-alcool β-cétonique (XII) instable se décarboxylant et se déshydratant en une cétone éthylénique la *diméthyl*-4.5 *hexène*-4 *one*-2 (XIII) caractérisée, après hydrogénation catalytique, sous forme de *diméthyl*-4.5 *hexanone*-2 (XIV) qui est connue.



Diméthyl-3.4 *acétyl*-2 *pentène*-2 *olide*-4.1, $C_9H_{12}O_3$ (II). — Chauffage avec distillation lente, pendant 4 h, du mélange de 1/3 mole ester acétylacétique, 1/3 mole méthylbutanolone et 2 g d'isopropylate d'aluminium. Rdt 57 %. Solide, F 50° (éther de pétrole); *semicarbazone*, F 225° (alcool).

Butylacétylacétate de la méthyl-3 *butanol*-3 *one*-2, $C_{13}H_{22}O_4$ (VIII). — Rdt 20 %; liquide, $É_{11}$ 143-144°; d_4^{16} 0,997; n_D^{16} 1,4480; *disemicarbazone*, F 209°.

Méthyl-3 *acétyl*-2 *pentène*-2 *olide*-4.1, $C_8H_{10}O_3$ (IV). — Rdt 29 %; liquide, $É_{23}$ 145°; d_4^{17} 1,137; n_D^{17} 1,4938; *semicarbazone*, F 208° (alcool absolu).

Méthyl-3 *éthyl*-4 *acétyl*-2 *hexène*-2 *olide*-4.1, $C_{11}H_{16}O_3$ (V). — Rdt 41 %; liquide, $É_{17}$ 149-151°; d_4^{18} 1,058; n_D^{18} 1,4828; *semicarbazone*, F 228° (alcool absolu).

Méthyl-3 *éthyl*-4 *méthoxy*-5 *acétyl*-2 *pentène*-2 *olide*-4.1, $C_{11}H_{16}O_4$ (VI). — Rdt 27 %; liquide, $É_{17}$ 163-164°; d_4^{18} 1,113; n_D^{18} 1,4842; *semicarbazone*, F 204° (alcool absolu).

Diméthyl-3.4 carbéthoxy-2 pentène-2 olide-4.1, $C_{10}H_{14}O_4$ (IX). — Rdt 18 % ; solide, F 36°; $É_{16}$ 168°.

Diméthyl-3.4 cyano-2 pentène-2 olide-4.1, $C_8H_9O_2N$ (X). — Rdt 18 %; solide, F 43°; $É_{13}$ 165°.

Diméthyl-3.4 acétyl-2 pentanolide-4.1, $C_9H_{14}O_3$ (XI). — Liquide, $É_{10}$ 122°; d_4^{18} 1,061; n_D^{18} 1,4550; *semicarbazone*, F 215° (alcool absolu).

Diméthyl-4.5 hexène-4 one-2, $C_8H_{14}O$ (XIII). — Rdt 26 %, liquide, E_{24} 70°; d_4^{21} 0,876; n_D^{21} 1,4457; *semicarbazone*, F 163°,5 (alcool à 20 %).

Diméthyl-4.5 hexanone-2, $C_8H_{16}O$ (XIV). — Liquide, $É_{760}$ 165-167°; *semicarbazone*, F 160° (alcool à 15 %), en accord avec Baker [1].

(*) Séance du 23 juillet 1956.

[1] *Chem. Soc.*, 1950, p. 1302.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la polarographie des nitrothiophènes substitués.* Note (*) de MM. **Jean Tirouflet** et **Jean-Paul Chané**, présentée par M. Marcel Delépine.

Établissement d'une corrélation entre les incréments polarographiques des nitrothiophènes et ceux des nitrobenzènes substitués correspondants. Dosage polarographique sélectif des composés α-thiophéniques isomères.

Nous avons indiqué récemment [1] qu'il existe une corrélation étroite entre les potentiels de demi-vague des composés benzéniques et ceux des composés thiophéniques. Cette corrélation a été établie par une comparaison directe des différents dérivés monosubstitués réductibles des deux séries. Nous envisageons maintenant la comparaison des incréments apportés par des substituants identiques sur le potentiel de demi-vague des seuls dérivés nitrés. Les dérivés du thiophène les plus accessibles appartiennent aux séries (I) et (II). Les composés (I) sont isologues des nitrobenzènes parasubstitués et les composés (II)



sont isologues des nitrobenzènes métasubstitués. La nouvelle corrélation envisagée intéresse donc respectivement les deux séries d'incréments :

$$\Delta E_{\frac{1}{2}}(\text{Th.X, 2-5}) = E_{\frac{1}{2}}(\text{Th.NO}_2\text{-2 X-5}) - E_{\frac{1}{2}}(\text{Th.NO}_2\text{-2}),$$
$$\Delta E_{\frac{1}{2}}(\varphi.X_p) = E_{\frac{1}{2}}(\varphi.\text{NO}_2\text{-1 X-4}) - E_{\frac{1}{2}}(\varphi.\text{NO}_2)$$

et

$$\Delta E_{\frac{1}{2}}(\text{Th.X, 3-5}) = E_{\frac{1}{2}}(\text{Th.NO}_2\text{-3 X-5}) - E_{\frac{1}{2}}(\text{Th.NO}_2\text{-3}),$$
$$\Delta E_{\frac{1}{2}}(\varphi.X_m) = E_{\frac{1}{2}}(\varphi.\text{NO}_2\text{-1 X-3}) - E_{\frac{1}{2}}(\varphi.\text{NO}_2).$$

Nous avons déterminé ces incréments à différents pH (compris entre 2 et 12) en solution hydroalcoolique à 10 % d'alcool pour la vague à 4F du groupe NO_2. La valeur de ces incréments varie d'ailleurs très peu avec le pH. Le tableau ci-dessous donne ces valeurs à pH 3,10 ($\Delta E_{1/2}$ en volts) :

	Série para et 2,5.		Série méta et 3,5.	
X.	$\Delta E_{1/2}$(Th.X2,5).	$\Delta E_{1/2}(\varphi X_p)$.	$\Delta E_{1/2}$(Th.X3,5).	$\Delta E_{1/2}(\varphi X_m)$.
CH_3	−0,03	−0,03	–	–
I	+0,06	+0,05	–	–
$CH(OCOCH_3)_2$	0,09	–	–	–
CH=NOH	0,10	0,12	+0,09	+0,10
$C(CH_3)$=NOH	0,12	0,10	0,10	0,08
CO_2H	0,14	0,13	0,05	0,05
$COCH_3$	0,15	0,15	0,11	0,07
CN	0,16	0,14	0,11	0,11
CHO	0,18	0,17	0,10	0,08
$CO_2C_2H_5$	0,17	–	–	–

L'erreur absolue est de l'ordre de 0,01 V. Dans certains cas elle peut atteindre 0,02 V car certains composés présentent des maxima très importants et il faut utiliser une forte concentration de naphtol-α pour les faire disparaître; la présence du suppresseur déplace dans certains cas $E_{1/2}$ d'environ 0,02 V.

Toutefois le tableau précédent fait apparaître une corrélation linéaire très nette entre les incréments observés en série benzénique et ceux observés en série thiophénique. On trouve respectivement : *r* (coefficient de corrélation) = 0,975 et la droite de régression a une pente de 1,01.

En remarquant que les $\Delta E_{1/2}\varphi$ sont reliés approximativement par la relation de Hammett ([2]), on en déduit immédiatement que : *a*. la relation de Hammett s'applique dans ce cas à la série thiophénique; *b*. les σ sont du même ordre de grandeur dans les deux séries. A ce point de vue cette nouvelle série de mesures permet de déterminer un ordre de grandeur pour $\sigma_{CH=NOH}$ et $\sigma_{C(CH_3)=NOH}$ (méta et para) dont les valeurs en série benzénique n'étaient pas encore connues.

La connaissance des incréments $\Delta E_{1/2}$ Th. X permet quelques applications analytiques intéressantes. On sait que, dans la nitration des composés thiophéniques, avec X = CHO, $COCH_3$, CN et CO_2H, il se forme toujours un mélange des isomères (I) et (II) ([3]). Le pourcentage relatif de ces isomères n'avait jamais pu être établi avec précision par suite des difficultés de séparation. Le tableau précédent et la connaissance des $E_{1/2}$ pour le nitro-2 thiophène et le nitro-3 thiophène ([1]) montre immédiatement qu'on peut recourir à un dosage polarographique sélectif pour évaluer le pourcentage des isomères nitrés en 2 et 3. Par exemple, à pH 3,10, on observe respectivement pour la vague à 4 F du groupe NO_2 : X = CHO, (I), 0,12 V; (II), 0,30 V; X = $COCH_3$, (I), 0,15 V; (II), 0,29 V [$E_{1/2}$ en volts (E. C. S.)].

Les vagues respectives des composés I et II sont nettement séparées. Nous avons vérifié sur des solutions étalons que, dans tous les cas, le pourcentage déterminé par l'analyse polarographique concorde bien avec le pourcentage réel.

On peut également suivre la cinétique de l'hydrolyse alcaline du diacétate du nitro-5 thiophènaldéhyde-2 en se plaçant dans la zone des potentiels où seul le groupe NO_2 de l'aldéhyde est réduit.

La préparation des composés étudiés et les détails polarographiques seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) J. TIROUFLET, P. FOURNARI et J. P. CHANÉ, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1799.

(2) J. TIROUFLET, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 274.

(3) J. TIROUFLET et P. FOURNARI, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 61.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photopolymérisation d'un nouveau dérivé anthracénique méso-disubstitué*. Note (*) de MM. **RAYMOND CALAS** et **ROBERT LALANDE**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont obtenu le photopolymère du (phényl-9_2 éthyl)-9 cyano-10 anthracène et comparé sa stabilité à celle des homologues méthylé et éthylé. Ils ont aussi préparé le photopolymère du (phényl-9_2 éthyl)-9 anthracène.

Le premier photopolymère d'un dérivé anthracénique méso-disubstitué, le cyano-9 acétoxy-10 anthracène, a été obtenu par C. Dufraisse et J. Mathieu (1).

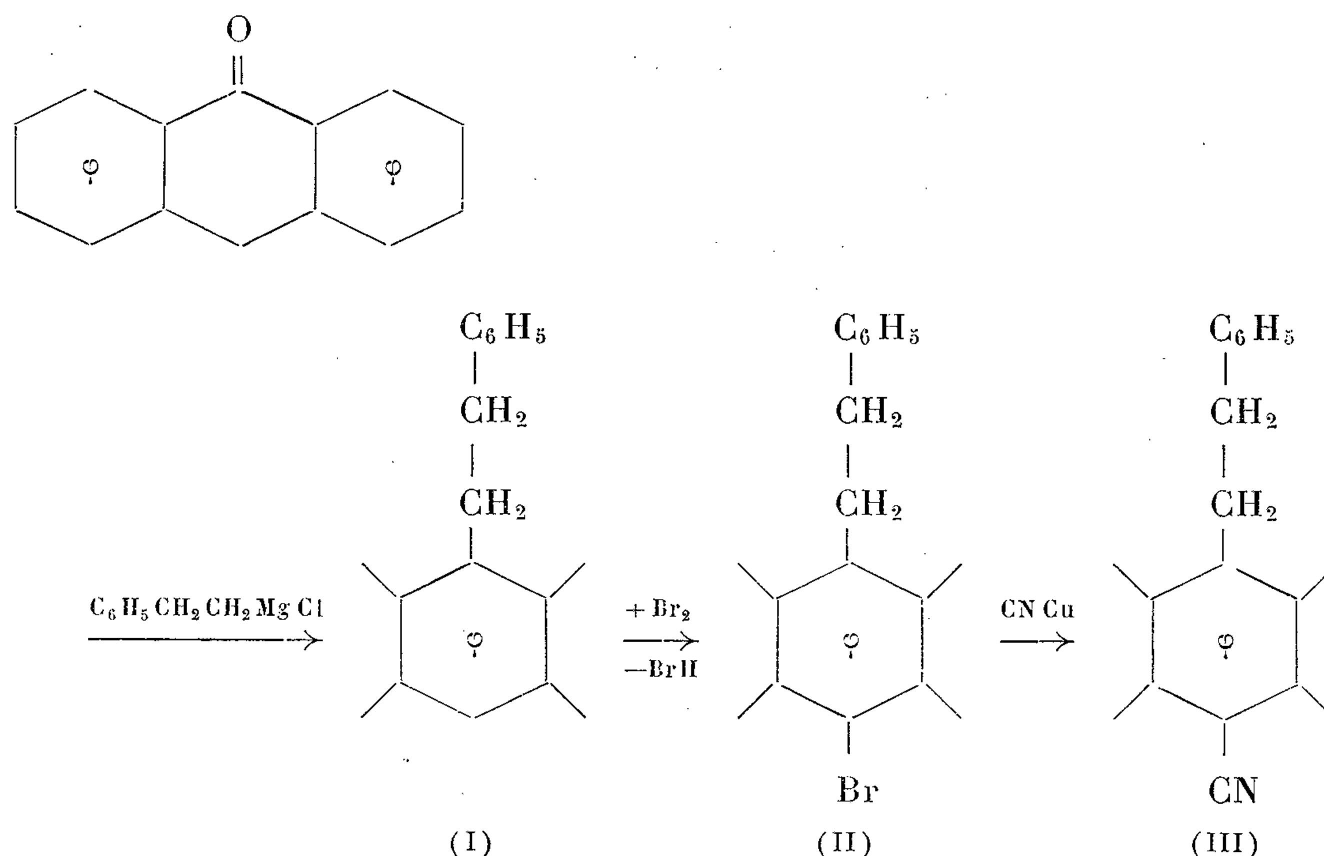
Au cours d'une étude générale sur la photopolymérisation des dérivés méso-anthracéniques, nous avons synthétisé un certain nombre de composés du même type : photopolymères des méthyl-9 et éthyl-9 cyano-10 anthracène (2), du méthyl-9 métoxy-10 anthracène (3) et du méthyl-9 acétoxy-10 anthracène (4). Ces dérivés se caractérisent par une stabilité très variable; les deux premiers, en particulier, se dépolymérisent instantanément au point de fusion du monomère ou en quelques jours à température ambiante.

Poursuivant nos recherches, nous avons préparé le photopolymère du (phényl-9_2 éthyl)-9 cyano-10 anthracène (dépolymérisation instantanée au point de fusion du monomère). Ce dérivé est particulièrement instable : après trois jours à une température de 10° environ, sa dépolymérisation est complète alors qu'elle est seulement de l'ordre de 5 % pour les homologues méthylé et éthylé.

Une interprétation théorique plus détaillée de la photopolymérisation des dérivés mésoanthracéniques fera l'objet d'une prochaine publication. D'ores

et déjà on peut indiquer que la différence de stabilité des photopolymères ci-dessus est en rapport avec la différence des effets inductifs des substituants : +I pour $-CH_3$ et $-C_2H_5$, −I pour $-(CH_2)_2-C_6H_5$. Ceci paraît être confirmé par la non-photopolymérisation, dans des conditions expérimentales identiques, du benzyl-9 cyano-10 anthracène ([5]), l'effet −I, beaucoup plus important, du groupe benzyle devant rendre le photopolymère trop peu stable pour que sa formation puisse être mise en évidence.

Le (phényl-9_2 éthyl)-9 cyano-10 anthracène (III), jaune, F 152-153° (calculé %, C 89,90; H 5,54; N 4,56; trouvé %, C 89,92; H 5,48; N 4,63) est obtenu par cyanuration en milieu pyridinique (Rdt 60 %) du dérivé bromé correspondant (II), jaune, F 115-116° (calculé %, C 73,13; H 4,71; Br 22,16; trouvé %, C 73,03; H 4,83; Br 22,43) lui-même préparé par bromuration directe à 0° (Rdt 78 %) du (phényl-9_2 éthyl)-9 anthracène (I), blanc, F 98° (calculé %, C 93,62; H 6,38; trouvé %, C 93,24; H 6,58) synthétisé par action du chlorure de phényléthylmagnésium sur l'anthrone (Rdt 46 %).



Le (phényl-9_2 éthyl)-9 anthracène donne un photopolymère blanc, non fluorescent, F vers 250° (calculé % C 93,62, trouvé % C 93,42, H 6,55; H 6,38).

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 307.

(2) R. Calas et R. Lalande, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 167.

(3) R. Lalande, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 895.

(4) R. Lalande, R. Calas et P. Nivière, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1193.

(5) R. Lalande et R. Calas, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1.

GÉOLOGIE. — *Essai de classification du Quaternaire continental du Maroc.* Note (*) de MM. **Georges Choubert, Fernand Joly, Marcel Gigout, Jean Marçais, Jean Margat** et **René Raynal**, présentée par M. Paul Fallot.

Les études de détail conduites ces dernières années par tout un groupe de géologues et géographes dans différentes parties du Maroc, ont permis d'établir une succession de cinq cycles climatiques, sensiblement semblables au cours du Quaternaire. Chacun de ces cycles comporte une phase pluviale suivie d'un interpluvial. Quatre de ces cycles sont relativement bien connus. Le cinquième, le plus ancien, dont les vestiges sont plus rares, a été déjà signalé par certains auteurs. Conformément aux schémas proposés précédemment [1] chacun de ces cycles est caractérisé par une sédimentation plus ou moins abondante au cours du pluvial et par un creusement au cours de l'interpluvial (ou plus exactement à certains moments de l'interpluvial).

On a pris l'habitude d'appeler les quatre pluviaux connus jusqu'à présent : le « premier », le « deuxième », l' « avant-dernier » et le « dernier » et de les comparer aux périodes de Güntz, Mindel, Riss et Würm. Les interpluviaux étaient également désignés par « premier » (entre le Günz et le Mindel), « avant-dernier », « dernier » et le « post-pluvial ». La découverte du cinquième cycle rend caduque cette nomenclature très malcommode par elle-même. D'autre part, le parallélisme des pluviaux marocains avec les quatre glaciations de Penck et de Brückner risque de susciter des discussions. De même il paraîtra toujours étrange d'appeler par exemple les limons rouges du dernier pluvial « limons rouges würmiens », ainsi que les limons anciens « limons mindeliens ». Une nouvelle nomenclature s'impose donc. Nous estimons que la connaissance actuelle du Quaternaire du Maroc a atteint un stade suffisamment avancé pour proposer une telle classification.

1. On emploie déjà couramment le terme de *Grimaldien* créé en 1938 par J. Bourcart, pour désigner les dépôts continentaux de la dernière régression quaternaire, c'est-à-dire l'époque des limons rouges (ou ocres), dits superficiels ou « sub-aériens ». Comme ce terme a été utilisé par la suite dans des sens variés, on peut proposer de le remplacer par celui du *Soltanien*, dont la localité-type serait la grotte de Dar es Soltane près de Rabat, fouillée par A. Ruhlmann. L'essentiel du remplissage de cette grotte est formé de limons puissants contenant la succession complète des industries atériennes. Le Grimaldien-Soltanien, correspondant au Würm, est un pluvial relativement tempéré, caractérisé par un très large développement de limons, comparables au lœss récent des pays tempérés.

Ces limons passent latéralement, dans les zones montagneuses, à des dépôts de pentes de structure périglaciaire, au-dessus d'une limite d'altitude variable selon les régions. Des formations glaciaires soltaniennes caractérisent certains massifs élevés (par exemple Toubkal, Ayachi, Bou Naceur).

2. Il est plus difficile de choisir une localité-type des formations de l' « avant-dernier » pluvial (= Riss). Ses dépôts existent partout mais ils ne sont nulle part « classiques ». Ils sont le plus largement développés dans les zones à climat semi-désertique ou sub-désertique : « pédiments » et glacis encroûtés du Haouz et de la Moulouya, « reg moyen » du Sud. On peut proposer le glacis des Jebilet (suivi par la grande route de Marrakech) et l'appeler le *Tensiftien*, de l'Oued Tensift qui draine la plaine de Marrakech (Haouz). C'est un pluvial à climat plus rigoureux que le pluvial soltanien. Les formations rouges sont peu développées ou absentes. Par contre, les dépôts contemporains comportent une forte proportion d'amas de galets mis en place par des processus périglaciaires, jusqu'à des limites d'altitude inférieures à celles du cycle soltanien. De même, les formes d'érosion et d'accumulation glaciaire (moraines, etc.) de cette époque descendaient plus bas. Le cycle tensiftien est par excellence un cycle de croûtes calcaires, alors que celles-ci sont tout à fait exceptionnelles au cours du Soltanien. L'industrie lithique caractéristique est l'Acheuléen évolué allant jusqu'au Micoquien.

3. Le pluvial appelé jusqu'à présent le deuxième (= Mindel) pourra être nommé l'*Amirien* : ses formations types sont les « limons anciens » connus dans toutes les plaines du Maroc atlantique et particulièrement développés dans les Beni Amir. L'abondance de dépôts limoneux roses déposés au cours de ce cycle est extraordinaire. Le climat était vraisemblablement moins rigoureux qu'au Tensiftien, comme en témoignent par exemple les dépôts de piedmont du massif de l'Ayachi (Midelt), mais la taille des éléments constituant les pédiments et les regs (« reg ancien ») est plus grande. Les croûtes amiriennes, moins générales que celles du cycle tensiftien, sont localement bien développées (Moulouya, Maroc oriental). Ailleurs elles sont remplacées par un horizon à concrétions calcaires. Les formations périglaciaires de ce cycle sont relativement réduites et se limitent aux parties élevées des montagnes. On n'a pas encore identifié de traces glaciaires amiriennes. Industries : Acheuléen peu évolué voire archaïque. Le « Clacto-Abbevillien » de R. Neuville et A. Ruhlmann caractérise le début de ce cycle.

4. La localité-type du pluvial qui précède l'Amirien (= premier pluvial = Günz ?) peut être prise sur le plateau de Salé (+ 70-80 m) où, dans une nappe de cailloutis ravinant le Villafranchien, on vient de découvrir du Chelléen. Les vestiges du *Saletien* sont moins bien conservés

que les formations des cycles plus récents. Comme le Tensiftien, le Salétien est pauvre en formations rouges. Par contre il abonde en dépôts caillouteux de gros calibre qui portent des traces de gélivation jusqu'à des altitudes plus faibles que lors des cycles précédents. Sur les hauts piedmonts et en montagne ces accumulations semblent correspondre, dans certains cas précis, à des moraines. Le Saletien de la zone côtière est caractérisé par un large développement de concrétions ferrugineuses. Par contre les croûtes sont rares. Enfin certains « regs anciens » du Sud marocain ont fourni du Chelléen et de la « Pebble culture ».

5. Le pluvial le plus ancien correspondant aux formations appelées « cinquième terrasse » ou « Villafranchien récent » peut être appelé le *Moulouyen* car ses vestiges sont le mieux conservés dans les cuvettes de la haute et moyenne Moulouya (par exemple l'ancien poste de Douira) ainsi que dans la plaine de Guercif. Les grosses croûtes dites Villafranchiennes, ou de la fin du Villafranchien, doivent dater du cycle Moulouyen. Le climat de ce pluvial devait être moins rude qu'au Saletien, tout en étant plus froid qu'à l'Amirien et au Soltanien. Les formations à caractère périglaciaire sont très générales et s'étalent largement sur les piedmonts, mais l'on n'a pas encore identifié de dépôts ou de formes glaciaires correspondant à ce cycle.

A ces cinq cycles complets succède le demi-cycle récent (= post-pluvial = post-würm) caractérisé par des formations limoneuses grises des basses plaines alluviales, les « tirs » et les « rmels » à industries néolithiques. On pourrait le désigner par le terme *Rharbien.* Sa principale particularité est l'absence de formations rouges et de croûtes. Le climat paraît avoir été voisin du climat actuel avec une tendance plus humide. Le périglaciaire se retire dans la haute montagne.

Il est encore difficile d'établir une correspondance exacte entre ces cinq étages climatiques et les transgressions marines du Quaternaire. On est en général d'accord pour admettre l'alternance de ces dernières avec les formations continentales.

On notera que la succession des cinq niveaux n'est pas partout complète et qu'ils ne sont pas toujours étagés. Dans les bassins endoréiques du Sud et Sud-Est marocains, on n'en observe que quatre ou même deux ou trois seulement. Il semble donc que l'intensité des épisodes pluviaux du Quaternaire ait été en s'atténuant vers le Sud, de sorte que leurs effets n'y sont pas toujours décelables.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) G. Choubert, *Actes IVe Congrès INQUA Rome-Pise*, 1953 (sous presse); J. Dresch et R. Raynal, *Notes et Mém. Serv. Géol. Maroc*, n° 117, *Notes*, 7, 1953, p. 111-121; R. Raynal, in *Aspects de la géomorphologie du Maroc* (*XIXe Congrès géol. Internat.*, *Alger*, 1952; *Monogr. Régionales*, Maroc, n° 3, p. 53-70).

GEOLOGIE. — *L'évolution de l'archipel de la Galite au Néogène et au Quaternaire.* Note (*) de M. **Michel Durand Delga**, présentée par M. Paul Fallot.

Aucune trace de terrains marins néogènes n'a pu être mise en évidence à la Galite : on ne peut savoir si la région était alors submergée. Il est de la sorte impossible de dater exactement, d'une part, la phase tectonique ayant affecté le Flysch oligocène ([1]), de l'autre, la mise en place des roches éruptives si variées de l'archipel.

L'absence d'horizons-repères dans le Flysch rend délicate toute reconstitution structurale. En tout cas, le synclinal simple Ouest-Sud-Ouest-Est-Nord-Est imaginé par M. Solignac ([2]) n'a rien de réel. La tectonique de la Galite est beaucoup plus complexe. La direction des axes tectoniques est orientée en général du Nord-Sud au Nord-Ouest-Sud-Est. La structure apparemment simple du secteur Nord-Est de la Galite contraste avec celle d'une bande Nord-Ouest-Sud-Est passant par le col 201, où le renversement des assises est prouvé par l'observation des accidents de sédimentation. Quant aux fractures, il y en a partout, mais elles ne semblent avoir que peu d'importance et sont impossibles à suivre.

La réalisation de cette structure est antérieure à la mise en place des intrusions éruptives qui arment le Flysch oligocène. Ces venues sont notablement différentes à l'Est et au Nord-Ouest de l'archipel, comme Solignac ([2]) l'a bien vu. Provisoirement au moins, en l'absence d'études micrographiques, je suivrai la terminologie de cet auteur.

Dans le secteur oriental, la plus ancienne roche intrusive est la microdiorite de la Garde. Au contact de cette roche sombre, très dure, le Flysch est irrégulièrement imprégné sur quelques décimètres; au-delà, sur quelques mètres, les roches carbonatées sont décalcifiées. Un microgranite à biotite riche en enclaves de toutes sortes, disposées en tous sens, s'est mis en place plus tard.

Le caractère intrusif de ce magma acide est encore attesté par l'existence fréquente d'une zone de broyage de quelques décimètres, à la limite du Flysch. Au-delà, celui-ci est légèrement modifié (décalcification et « durcissement » des assises), sur des distances variables, pouvant atteindre au maximum une trentaine de mètres.

La partie occidentale de la Galite, le Galiton et la Fauchelle montrent des masses intrusives de roches dioritiques, qui pénètrent d'une manière très irrégulière dans le Flysch et d'où émanent une multitude d'apophyses. Si les enclaves homéogènes sombres y sont abondantes, les résidus de roches englobées (principalement blocs de Flysch) sont rares et localisés à la

périphérie de l'intrusion. Sur une épaisseur qui atteint au moins 200 m, les sédiments du Flysch sont radicalement transformés. Cette auréole se moule sur la masse éruptive, les contours de Solignac ([2]) — qui parlait de métamorphisme sur « très exactement » 780 m d'épaisseur — étant inexacts. La diorite est traversée par un lacis de filons d'aplite claire, qui arrivent à pénétrer légèrement dans les roches de l'auréole métamorphique.

La mise en place de la diorite du secteur occidental de l'archipel a entraîné d'importantes modifications structurales. Dans les falaises taillées entre les pointes du Cavalier et de la Madone, le Flysch est intensément plissoté et dilacéré. De même, à l'extrémité Ouest de la Fauchelle, les horizons du Flysch, violemment froissés, reposent par la tranche sur la surface plane de l'intrusion éruptive, tout décollement étant exclu à ce niveau.

On doit encore noter l'existence d'andésites filoniennes. Outre celles qui pénètrent dans le Flysch au Sud-Est du point culminant de la Galite, on rencontre au Galiton, en travers de la diorite, quelques rares filons, qui paraissent d'ailleurs antérieurs au chevelu aplitique.

L'origine magmatique de toutes les intrusions de la Galite, qu'elles soient granitiques ou plus basiques, apparaît en tout cas comme une certitude. Ici encore, il est permis de parler de volcans avortés, aucune des venues ne semblant avoir atteint la surface; signalons toutefois qu'au point de coordonnées 415,4-469,6 la mer a rejeté sur la grève quelques galets d'une lave bulleuse noire, d'origine inconnue. En l'absence de sédiments miocènes, on ne peut affirmer que les venues éruptives de la Galite datent du milieu des temps miocènes, comme c'est le cas (J. Hilly) pour les roches analogues de la région bônoise et en général de tout le littoral algérien. Elles sont en tout cas postérieures à l'Oligocène supérieur et antérieures au Pliocène.

Il existe, en effet, des traces indiscutables d'un ancien cycle d'érosion, intéressant les bombements éruptifs, et que l'on est tenté d'attribuer au Pliocène (ou, à la rigueur, au Quaternaire ancien). Des glacis doucement inclinés aboutissent à des replats d'érosion situés à une centaine de mètres au-dessus de l'actuel niveau marin. Ces aplanissements sont particulièrement nets sur la diorite, entre Bosc Grande et la Butte du Faucon, et dans l'Est de la Galite, sur le Flysch oligocène de part et d'autre de l'Oudjill. Dans ce dernier secteur, des sables dunaires, constitués pour l'essentiel de menus débris de coquilles marines (Mollusques, ...), ont un grand développement. La croûte calcaire qui les protège forme une véritable dalle : inclinée à 20 ou 30° sur les pentes de l'Oudjill, elle s'infléchit progressivement jusqu'à devenir presque horizontale vers la cote 100, altitude où elle est brutalement tronquée par l'érosion récente, au Nord comme au Sud.

L'ancienne topographie pliocène (?) apparaît admirablement presque partout sur le Flysch grâce aux encroûtements calcareux qui la fossilisent de place en place.

La physionomie extrêmement abrupte que montre aujourd'hui l'archipel est le résultat d'un exhaussement global d'une centaine de mètres. Rien ne permet d'en caractériser les stades successifs : les gradins visibles autour du village de la Galite sont dus, les uns à l'activité humaine, les autres à des glissements en masse (l'Escaroubade).

Une plage marine soulevée existe quelquefois à moins de 7 m au-dessus de l'actuel niveau marin. Ainsi, au long de l'actuel port de la Galite, cet horizon de galets, dont l'épaisseur avoisine 1 m, repose sur des sables (panchina), visibles sur une tranche de quelques mètres; il est à son tour surmonté par des sables dunaires plus récents. L'interprétation de M. Solignac ([2]), qui considérait que les galets s'étaient logés « en console » dans les sables, ainsi considérés comme plus anciens, est certainement inexacte, l'horizon à galets se poursuivant parfois sur une dizaine de mètres en profondeur, au sein des sables. Dans le ciment calcareux très dur de la formation, on rencontre d'abondants *Pectunculus* et *Strombus* cf. *bubonius* Lmk. ([3]) qui datent ce niveau comme tyrrhénien. Au Sud de la cote 201, la plage tyrrhénienne s'abaisse et s'enfonce sous les flots.

Les sables dunaires postérieurs à la plage tyrrhénienne montrent de beaux phénomènes de stratification entrecroisée. Ils peuvent monter jusqu'à 100 ou 150 m d'altitude, sur les versants Nord et Sud de la Galite. La plupart des éboulis sont à peu près contemporains de ce stade : certains sont recouverts par la dune, d'autres s'intercalent au sein de celle-ci.

En résumé, le plissement intense du Flysch oligocène a été suivi par la mise en place des intrusions : magma dioritique d'abord, magma plus acide ensuite. La Galite était en tout cas émergée au Pliocène, pour sa majeure partie, si l'on rapporte à cette période les sables dunaires et les croûtes calcaires, qui laissent à penser que le niveau marin avoisinait l'actuelle cote + 100. Au Quaternaire, l'archipel a été considérablement exhaussé, un abaissement temporaire de quelques mètres étant marqué par les dépôts de la mer tyrrhénienne à Strombes. L'évolution récente de la Galite s'harmonise de la sorte avec ce que l'on connaît sur les rivages septentrionaux de la Berbérie.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

([1]) M. Durand Delga, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 389.

([2]) *Étude géologique de la Tunisie septentrionale*, *Publ. Serv. Mines Tunisie*, 1927.

([3]) Détermination confirmée par M. Brébion.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les besoins en auxine et les caractères morphologiques externes des cultures de tissu cambial de quelques espèces d'arbres.* Note de M. **Clément Jacquiot**, présentée par M. Philibert Guinier.

1. Premiers isolements. — Chez toutes les essences expérimentées : *Populus tremula* L., *Betula verrucosa* L., *Carpinus betulus* L., *Quercus pedunculata* Ehr., *Q. sessiliflora* Sm., *Q. suber* L., *Fagus sylvatica* L., *Castanea vesca* Gaertn., *Ulmus campestris* L., *Tilia parvifolia* Ehr., *Robinia pseudacacia* L., *Acer pseudoplatanus* L., *Picea excelsa* Link., *Abies Nordmanniana* Link., la prolifération du cambium n'exige pas l'addition d'une auxine au milieu, que le prélèvement ait lieu en été ou en hiver. Dans ce dernier cas, il peut arriver que les explantats, ou une certaine proportion d'entre eux, ne prolifèrent pas, mais la proportion d'explantats inertes reste la même que le milieu contienne ou non de l'auxine. Des cas d'inertie totale ont été observés chez *P. tremula* (prélèvement du 12 novembre 1949), chez *B. verrucosa* (20 octobre 1955), chez *F. sylvatica* (25 janvier 1951), des cas d'inertie partielle chez presque toutes les essences, mais en général, chez les essences à zone poreuse (*Ulmus, Quercus, Castanea*, etc.) la totalité ou la majorité des explantats prolifère quelle que soit l'époque du prélèvement pendant la période de repos de l'assise cambiale.

Si l'addition d'auxine ne peut rompre la dormance du cambium, elle ne stimule pas nécessairement la prolifération de ce tissu lorsqu'il n'est pas à l'état de repos. Chez les *Quercus* et chez *Castanea vesca* on observe une insensibilité presque totale à l'acide indole-acétique, même à des concentrations très élevées, de 10^{-5} à 10^{-4}. Il est possible que ce fait résulte de l'existence d'un facteur limitant autre que l'auxine. Ce facteur ne peut être aucune des vitamines B_1, B_2, B_3, B_6, H, Bc, H', PP, méso-inositol, car même sur des milieux complexes contenant toutes ces substances, aucune accélération sensible de la croissance n'a été observée. Il est possible aussi que ces tissus soient capables de maintenir constante la concentration d'auxine libre, grâce à une réaction d'équilibre avec un précurseur inactif. Il est possible enfin qu'ils soient réellement insensibles à l'acide indole-acétique.

2. Repiquages. — Les tissus repiqués à partir du premier isolement exigent toujours l'apport d'une auxine. A l'exception de la souche de *Castanea vesca*, repiquée la première fois sur un milieu contenant de l'acide indole-acétique à 10^{-7}, toutes les autres essences exigent des concentrations beaucoup plus élevées, souvent aussi des auxines d'une autre nature. Des résultats positifs ont pu être obtenus avec les espèces suivantes :

Castanea vesca. — Cette souche, repiquée 31 fois, a déjà été décrite [1].

Depuis le cinquième repiquage, elle est entretenue sur des milieux dépourvus d'auxine. Elle est totalement insensible à l'action de l'acide indole-acétique, qui à 10^{-4} se montre toxique et provoque une inhibition accompagnée de nécrose partielle.

Ulmus campestris. — Trois souches ont été isolées. Ce tissu exige une concentration d'acide indole-acétique supérieure à 10^{-5}. A 10^{-4}, la croissance est active, mais les tissus se nécrosent rapidement. Par contre, l'acide naphtyl-acétique à 10^{-6} assure une croissance régulière sans nécrose. L'une de ces souches, isolée en 1953 et entretenue avec cette hétéro-auxine a déjà été repiquée 10 fois. Les caractères de ce tissu ont été décrits précédemment (2).

Betula verrucosa. — Au premier repiquage, ce tissu exige une concentration d'acide naphtyl-acétique ou d'acide indole-acétique au moins égale à 10^{-5}. Au deuxième repiquage cette concentration s'abaisse à 10^{-6} pour l'acide naphtyl-acétique mais non pour l'acide indole-acétique. Les colonies sont ambrées, assez molles, s'étalant en croûte épaisse sur le milieu. Leur croissance est rapide et elles émettent souvent de nombreuses racines. A partir du troisième repiquage, cette forme disparaît : la plupart des colonies se nécrosent, les autres émettent un massif de cellules qui s'enfonce dans le milieu en formant une colonie massive très mamelonnée, de consistance ferme, de coloration ambrée avec des régions vert pâle, n'émettant que rarement des racines. Après repiquage, cette forme 2 évolue en colonies massives, dures, se développant à l'extérieur du milieu. Leur surface présente une alternance de zones unies brunes et de zones à pseudo-thalles incolores ou vert pâle. Elles émettent sporadiquement des bourgeons ou des racines. Les colonies de la forme 3 peuvent développer des massifs cellulaires s'enfonçant dans le milieu et reconstituant la forme 2. Ces deux formes peuvent se développer sans auxine, mais l'acide naphtyl-acétique à 10^{-6} stimule sensiblement leur croissance et surtout la formation de racines. Leur croissance est beaucoup plus lente que celle de la forme 1.

Tilia parvifolia. — Cette souche a été repiquée quatre fois. L'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique à 10^{-6} détermine une croissance faible avec formation de quelques racines. L'acide indole-acétique à 10^{-5} provoque la formation de très nombreuses racines par toutes les cultures, mais le tissu ne prolifère pratiquement pas et l'on obtient en fait une culture de racines et non une culture de tissu. A 10^{-4} par contre, cette auxine provoque une prolifération active du tissu et ralentit la croissance des racines, qui se forment néanmoins en grand nombre sur toutes les colonies.

Populus tremula. — Cette souche a été repiquée cinq fois. Au premier repiquage, ce tissu exige une concentration élevée d'auxine : acide indole-acétique à 10^{-4} ou 2.4-dichlorophénoxyacétique à 10^{-6}, mais dès le second

repiquage, ces concentrations se montrent toxiques. Les résultats les plus favorables sont fournis par l'acide naphtyl-acétique à 10^{-6}. Les colonies sont massives, se développent en général hors du milieu, mais donnent parfois naissance à une masse de tissu s'enfonçant dans le milieu. Leur forme est très irrégulière, leur surface unie, mamelonnée. Elles sont fortement chlorophylliennes et élaborent souvent des anthocyanes. A partir du troisième repiquage certaines colonies émettent une profusion de racines dépourvues de géotropisme.

Conclusions. — 1° Les besoins en auxine varient considérablement, qualitativement et quantitativement, d'une espèce à l'autre.

2° Ils tendent à diminuer après les premiers repiquages et peuvent même s'annuler. Ces variations peuvent s'accompagner de variations morphologiques très marquées.

(1) *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1552.
(2) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 557.

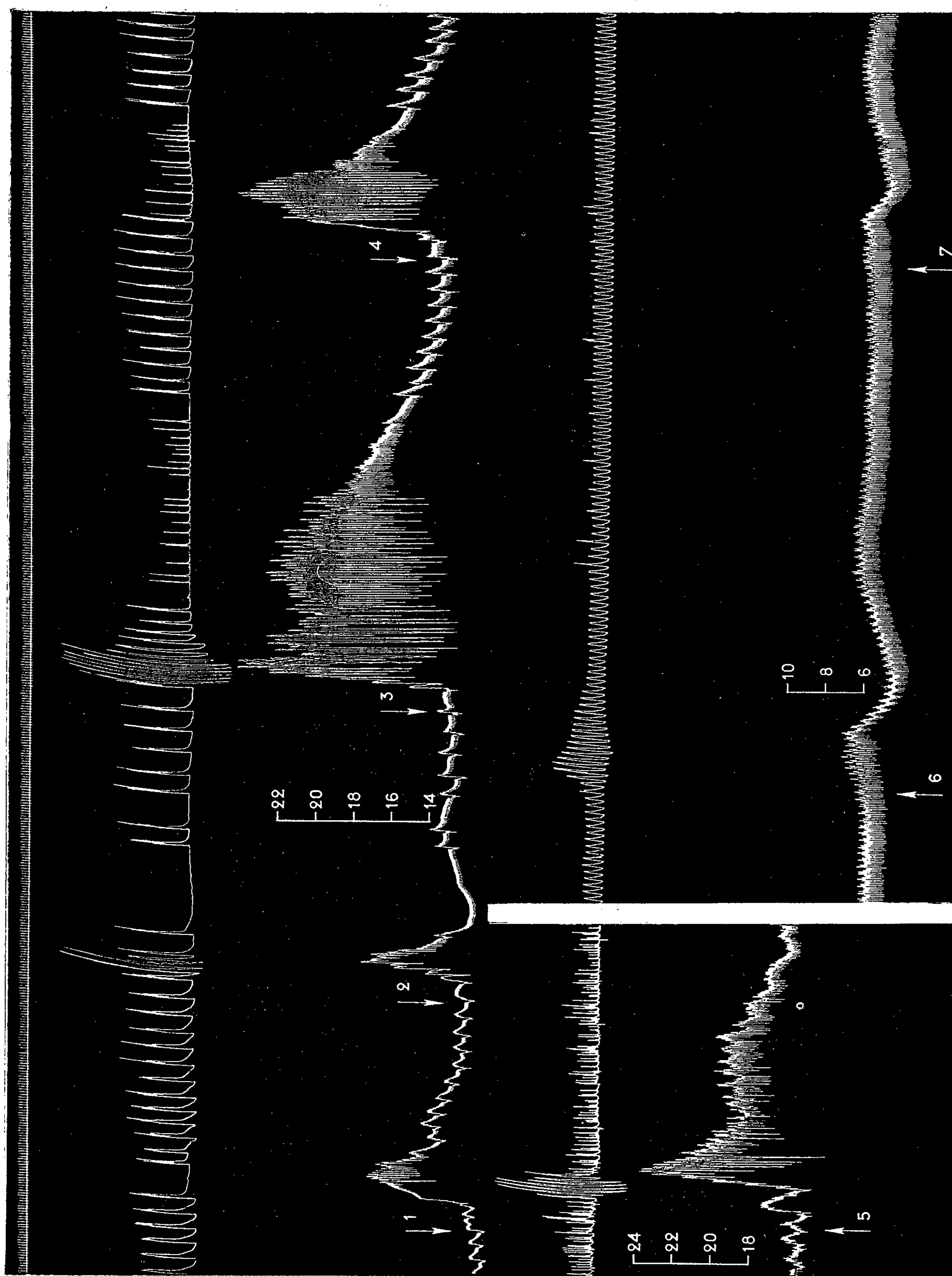
PHARMACOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques propriétés physiologiques d'un remarquable excitant Sud-Américain : le* Piptadenia peregrina *Bentham.* Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

On sait, depuis la conquête espagnole, que certaines peuplades des Antilles et de l'Amérique du Sud connaissent et utilisent, sous la forme d'un extrait spécial qu'ils s'introduisent dans les narines, les propriétés puissamment excitantes d'une graine qui, par la suite, a pu être déterminée comme celle d'une Papilionacée indigène, le *Piptadenia peregrina* Bentham.

Un toxicologue (1) ayant prétendu que cette drogue doit agir par simple excitation de la muqueuse nasale et non par la présence d' « un principe réellement actif sur le cerveau », l'étude de cette drogue a été très longtemps délaissée et ce n'est que récemment que des chimistes des États-Unis y ont pu déceler d'abord de la bufoténine (2), puis de la N, N-diméthyltryptamine, des dérivés N-oxydes de ces deux substances, enfin une base indolique non encore déterminée (3).

L'Institut National de la Santé Publique des États-Unis nous ayant envoyé 1 kg de cette drogue très rare pour que nous en fassions l'étude pharmacologique, nous avons pu tout d'abord nous assurer que, de même que la plupart des végétaux utilisés par les indigènes comme stimulants, elle a le pouvoir d'augmenter l'action hypertensive de l'adrénaline et doit donc être tenue comme ceux-ci pour un sympathicosthénique.

Nous avons pu, en outre, constater que l'extrait aqueux au 1/10e des graines de *Piptadenia peregrina*, d'une part, provoque une hypertension



Expérience du 16 mai 1956. Chien de 10 kg, anesthésié par le chloralose (12 cg/kg). 1re ligne : Temps en secondes. 2e et 4e lignes. Contractions respiratoires enregistrées par l'explorateur de la pulsation cardiaque de Marey. 3e et 5e lignes : Variations de la pression carotidienne enregistrées au moyen du manomètre à mercure. Aux points marqués par les flèches, on a injecté, en 1,4 et 7, 0,01 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Höchst, en 2, 0,10 cm³, en 3 et en 6, 0,25 cm³ d'extrait aqueux au 1/10e de graines de *Piptadenia peregrina* (extrait obtenu par coction de 4 heures suivie de macération de 21 heures), en 5, 1 mg. du picrate cristallisé des bases de ce *Piptadenia*. Entre 5 et 6, l'animal a reçu dans les veines deux injections successives, chacune de 10 mg, de clorhydrate de yohimbine pure. Tracés réduits de moitié.

qui, déjà marquée à la dose de 0,01 cm^3/kg, est considérable à celle de 0,025 cm^3/kg, et, qui, comme celle de la nicotine, est inversée par la yohimbine, d'autre part, montre, comme les substances vraiment nicotiniques, une action stimulo-respiratoire puissante et passagère.

Dans celle de nos expériences dont proviennent les tracés de cette Note, l'injection de 0,01 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Höchst qui, avait initialement élevé la pression carotidienne de 121 à 172, c'est-à-dire de 51 mm de Hg, l'a haussée de 142 à 241, soit de 99 mm de Hg après que l'animal eut été soumis à l'action de 0,01 cm^3 puis de 0,025 cm^3 d'extrait de *Piptadenia* par kilogramme d'animal. La seconde de ces hypertensions, ainsi près de deux fois plus forte que la première, s'est accompagnée d'une bradycardie réflexe beaucoup plus marquée.

Quant à l'extrait aqueux au 1/10e lui-même, à la dose de 0,01 cm^3/kg, il a fait passer la pression carotidienne de 126 à 176, 119, 140 et 131, c'est-à-dire a entraîné une hypertension maximale de 50 mm de Hg, à celle de 0,025 cm^3/kg, il l'a haussée de 131 à 241, soit de 110 mm de Hg. L'injection de la dose la plus faible a été suivie d'une phase initiale passagère d'augmentation de la fréquence et de l'amplitude des contractions respiratoires puis d'une phase beaucoup plus prolongée de bradypnée; après l'injection de la dose la plus forte, la phase d'excitation respiratoire s'est montrée à la fois plus forte et plus durable.

Après administration de 2 mg de chlorhydrate de yohimbine par kilogramme, l'injection de 0,025 cm^3 d'extrait de *Piptadenia* a fait passer la pression carotidienne de 64 à 72 et à 48, c'est-à-dire a entraîné une hypotension de 16 mm de Hg mais a provoqué encore une augmentation marquée de l'amplitude et de la fréquence des contractions respiratoires. L'adrénaline a produit, elle aussi, de l'hypotension — la pression passant de 59 à 62 et à 48, donc s'abaissant de 11 mm de Hg — mais n'a pas modifié de façon marquée la mécanique respiratoire.

Ajoutons que si l'on additionne l'extrait aqueux de *Piptadenia* d'une solution également aqueuse d'acide picrique on obtient un très abondant précipité qui, recristallisé dans l'eau très chaude lentement refroidie, pourrait être tenu pour pur si la chromatographie ne révélait qu'il n'en peut être ainsi. Ce picrate cristallin donne avec le réactif d'Arreguine la belle coloration bleue que nous avons découverte à la bufoténine ([4]). Injecté au chien, il a produit une hypertension et une bradypnée initiale analogues à celles que nous avait données l'extrait lui-même.

([1]) L. LEWIN, *Les paradis artificiels* trad. F. GIDON, Paris, 1928, p. 380-381.

([2]) V. L. STROMBERG, *J. Amer. chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1707.

([3]) M. S. FISH, N. M. JOHNSON et E. C. HORNING, *ibid.*, 77, 1955, p. 5892.

([4]) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 933.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variation des symptômes de la dégénérescence infectieuse de la Vigne. Interprétation d'expériences de transmission de la maladie par greffage.* Note (*) de M. **André Vuittenez**, présentée par M. Philibert Guinier.

Les expériences d'inoculation de la dégénérescence infectieuse de la Vigne par la greffe, montrent que cette maladie est produite vraisemblablement par plusieurs types virologiques distincts.

Les ceps atteints de *dégénérescence infectieuse* remarqués déjà par les vignerons à la coulure et au millerandage des grappes, ainsi qu'à la réduction de la vigueur des sarments (Court-Noué) montrent généralement d'autres symptômes plus spécifiques.

On note d'abord une inhibition de la croissance accompagnée souvent d'anomalies morphologiques des pousses : aspect buissonneux de la souche (*Reisigkrankheit*), fourches produites par une ramification anormale des sarments au milieu d'un entre-nœud, doubles nœuds ou mérithalles rapprochés, vrilles ramifiées ou insérées au milieu d'un mérithalle, feuilles de taille réduite, souvent déformées, avec un nombre variable de nervures et chez plusieurs variétés un contour exagérément denté (*Fan-leaf*, *Arricciamento*, *Urticado*). Nous grouperons cet ensemble de symptômes sous le nom de *Rabougrissement.*

Dans un certain nombre de cas, le limbe peut présenter des taches de couleur jaune vif, nettement délimitées : c'est le symptôme de *Panachure.* L'intensité de la panachure peut varier beaucoup suivant l'époque de l'année et aussi suivant les souches; à la même période, certaines vignes montrent des feuilles entièrement jaunes alors que d'autres ne portent que quelques macules jaunes en « points de tapisserie ».

D'autres souches dégénérées montrent une *Mosaïque.* Nous désignerons ainsi des décolorations vert-pâle à contour diffus de certaines portions de la feuille. Parfois le limbe devient translucide comme s'il portait des taches d'huile et prend un aspect gaufré par suite de l'inégalité de croissance de ses diverses parties. Dans certains cas, les décolorations qui apparaissent comme premiers symptômes sur les feuilles ont la forme de lignes sinueuses ou de taches annulaires.

Pour essayer de déterminer les rapports mutuels des différents symptômes nous avons commencé en mars 1952 des essais d'inoculation par double greffage [1] des principales espèces de vignes avec différentes provenances de vignes malades manifestant des symptômes, soit de *panachure*, soit de *mosaïque*, soit de *rabougrissement.* L'essai a été disposé de telle façon que les bois d'une même souche de vigne malade infectent diverses espèces de *Vitis* qui provenaient chacune d'un même pied mère sain. Lorsque sur le

même porte-greffe le greffon de la variété à infecter et le greffon inoculum se sont tous deux développés, la pousse de l'inoculum a été rabattue, puis éliminée. Les notations des symptômes ont été effectuées pendant quatre années consécutives à la fin du mois de juin. Les infections ont été contrôlées pendant l'hiver par la recherche des cordons endovasculaires dans les sarments [2]. Nous pouvons tirer maintenant de cet essai plusieurs enseignements :

1. Une fois l'infection extériorisée, généralement à partir de la deuxième année après le greffage, *les mêmes types de symptômes se retrouvent chaque année sur les mêmes plantes.* Le passage successif de la forme mosaïque à la forme panachure ou à la forme rabougrissement n'a été observé en aucun cas. Rien n'autorise donc à considérer ces trois symptômes comme des stades de la même maladie.

2. *L'aspect de la maladie varie selon la variété de vigne.* — Certaines espèces n'ont jamais manifesté de panachure (Seibel 10 790, Seyve-Villard 5 247, *Vitis mexicana*), d'autres jamais de mosaïque (*Vitis Davidi, Ishikari, Coignetiæ, amurensis*). Les espèces les plus nombreuses (*V. vinifera, riparia, Berlandieri, rupestris, labrusca, vulpina, Longii, Piazezkii*) pouvaient montrer suivant les cas les symptômes de panachure, de mosaïque ou de rabougrissement. L'effet dépressif de la maladie variait également suivant les espèces : *Vitis rupestris, vulpina, Piazezkii* n'avaient que des souches naines et buissonneuses, alors que *V. Coignetiæ, Ishikari, amurensis*, contaminés par les mêmes origines de maladie, conservaient une assez bonne vigueur.

3. *Une même espèce de vigne peut montrer des symptômes différents suivant l'origine de l'inoculum.* — Chez *V. vinifera, riparia, rupestris, riparia-Berlandieri, labrusca*, selon la provenance des greffons servant aux inoculations, les boutures de la variété inoculée provenant de la même souche saine à l'origine, montraient, suivant les cas, de la panachure, de la mosaïque ou des anomalies de croissance. On a même constaté que les boutures d'une même variété de vigne inoculées par le bois d'une même souche malade ne manifestaient pas toutes les mêmes symptômes. Ainsi les boutures de *Vitis riparia* contaminées par Vialla rabougri et panaché ont donné une plante intensément panachée et une mosaïquée. *Vitis rupestris*, contaminé par le même Vialla, a donné quatre plantes intensément rabougries accompagnées, dans deux cas, de panachure intense et, dans deux autres cas, de mosaïque. Le même *V. rupestris* contaminé par Hybride Colmar a donné trois plantes rabougries et mosaïquées et une plante intensément rabougrie avec formation de palmettes foliaires, mais sans symptômes chlorophylliens. La transmission sélective de la forme mosaïque a déjà été signalée chez une bouture de *V. rupestris* du Lot ayant été en contact temporaire avec un greffon dégénéré [3].

Le contact entre le greffon malade et la bouture inoculée a été variable, certains greffons s'étant desséchés dès la mise en pépinière avant d'avoir pu transmettre la totalité des composants infectieux qu'ils hébergeaient. Ces résultats nous obligent à admettre que certaines provenances de maladie (Viala, Hybride Colmar) correspondaient à un mélange de plusieurs constituants infectieux élémentaires, responsables respectivement de la panachure, de la mosaïque ou du rabougrissement et transmissibles indépendamment.

4. *On peut inversement accumuler chez une même plante, par inoculations successives, plusieurs constituants infectieux différents.* — On a recherché ainsi les rapports mutuels de la forme *rabougrissement* et de la forme *panachure* dans des expériences d'infections croisées. Ces essais, ont montré que des greffons atteints de rabougrissement donnent des pousses panachées lorsqu'ils ont été greffés sur le même porte-greffe à côté d'un greffon panaché. Il n'existerait donc pas de phénomène de prémunition entre le rabougrissement et la panachure, ce qui confirme les observations au vignoble où les deux formes apparaissent fréquemment sur la même souche. Les agents du rabougrissement et de la panachure devraient donc être considérés comme des virus non apparentés.

5. *Lorsque différents constituants infectieux se trouvent réunis dans la même souche malade, l'examen des symptômes ne permet pas toujours de constater la présence de chacun d'eux.* — Les greffons de certains inoculums mosaïqués (Seibel 10 790 et Seyve-Villard 5 247) ont transmis de la panachure intense dans cinq cas (à *V. Ishikari*, *V. amurensis* et Kober 5 *bb*). Dans une autre expérience les greffons issus d'un pied de Chardonnay mosaïqué et rabougri ont transmis de la panachure (à *V. amurensis*) sans en présenter eux-mêmes. Sans doute, certaines variétés sont-elles impropres à la manifestation de la panachure, mais tel n'est pas le cas du Chardonnay puisque ce cépage montre en d'autres occasions une belle panachure. On peut plutôt admettre, à titre d'hypothèse, que dans le cas d'une infection multiple d'une même souche de vigne par le rabougrissement, la mosaïque et la panachure il existe une interaction entre les divers composants infectieux, dont l'un, ici la panachure, se trouverait maintenu à une concentration trop faible dans la plante pour que le symptôme correspondant puisse se manifester. Les symptômes dans l'infection multiple étant différents de ceux des composants isolés on serait en droit de considérer alors la dégénérescence infectieuse comme une « maladie complexe ».

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) A. Vuittenez, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1084.

(2) A. Vuittenez, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1205.

(3) Branas, *C. R. Acad. Agric.*, 34, 1948, p. 301.

PHYSIOLOGIE. — *Une technique d'étude du fonctionnement des centres cardio-moteurs.* Note (*) de MM. **Robert Lemaire** et **Michel Boura**, présentée par M. Léon Binet.

Afin d'étudier le fonctionnement des centres cardiaques bulbo-médullaires, nous avons mis au point la technique suivante (*fig.*) :

Les centres encéphaliques d'un chien B transfusé, sont irrigués par un chien A transfuseur, préalablement hépariné, à l'aide d'un cathéter joignant la carotide droite de l'animal transfuseur aux deux carotides de l'animal transfusé. Le retour veineux s'effectue par l'intermédiaire d'un autre cathéter réunissant les deux jugulaires du chien B, à la jugulaire droite du chien A.

D'autre part, l'irrigation des centres médullaires du chien B est réalisée par la mise en place d'un cathéter artériel, allant de la carotide gauche de l'animal transfuseur, à la sous-clavière gauche de l'animal transfusé. Deux ligatures sont serrées, l'une sur la crosse de l'aorte entre l'artère sous-clavière et le tronc commun des carotides, l'autre sur l'aorte descendante à l'endroit où cette artère quitte le thorax. Ainsi le sang artériel atteint la moelle par les artères intercostales, branches de l'aorte descendante.

Le sang veineux médullaire est retourné vers le chien transfuseur par un cathéter enfoncé d'abord dans l'extrémité périphérique de la grande veine azygos, puis dans la veine jugulaire gauche du chien A.

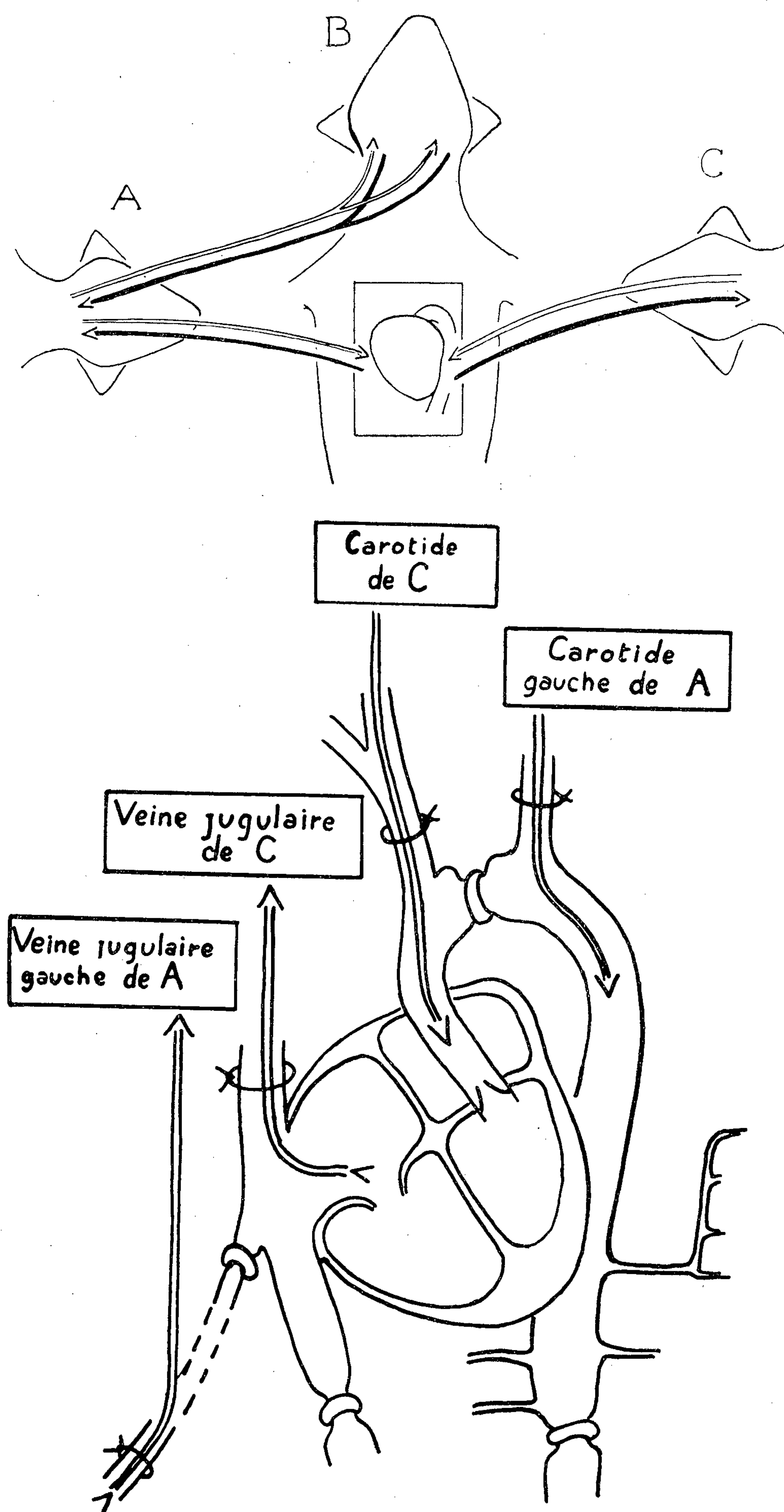
Afin de réaliser l'exclusion circulatoire du cœur du chien B, un troisième chien C, également hépariné, irrigue cet organe.

Le sang artériel du chien C est conduit au cœur par un cathéter dont une extrémité est introduite dans une carotide de l'animal transfuseur, tandis que l'autre est poussée à travers le tronc commun des carotides, jusqu'à la crosse aortique du chien B. Le sang veineux est capté au niveau de l'oreillette droite, et retourné au chien C par un cathéter suivant le trajet de la veine cave supérieure, puis de la jugulaire, pour être enfoncé dans une veine jugulaire de l'animal transfuseur.

La ligature de la veine cave inférieure complète l'exclusion circulatoire du cœur du chien transfusé.

Ainsi se trouve réalisée une préparation grâce à laquelle l'activité cardiaque d'un chien, jugée par l'électrocardiogramme, est contrôlée par des centres bulbomédullaires indépendants d'elle au point de vue circulatoire.

(*) Séance du 23 juillet 1956.



En haut : Schéma d'ensemble des circuits sanguins entre les trois chiens.
En bas : Position des cathéters dans le thorax de l'animal transfusé.
(Les vaisseaux pulmonaires ne sont pas représentés.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Mise en évidence* in vivo *d'une « hypophysostimuline » à effet corticotrope dans l'hypothalamus antérieur du Bœuf.* Note de M. **Fred Stutinsky**, transmise par M. Robert Courrier.

Les rats traités à l'hydrocortisone ne répondent plus aux agressions neurotropes ou systémiques, mais présentent encore une chute de l'acide ascorbique surrénalien à la suite d'injection de ACTH ou de fortes doses de « Pitressine ». Des extraits de l'hypothalamus entier ou de l'hypothalamus antérieur, sont capables, elles aussi, de provoquer des chutes importantes de l'acide ascorbique du cortex surrénal.

Les mécanismes qui déterminent la libération d'hormone corticotrope (ACTH) hypophysaire au cours d'une agression ne sont pas complètement connus. Une des notions les mieux établies à ce sujet est que cette libération de ACTH est accompagnée d'une excrétion d'hormone antidiurétique [Rydin et Verney, 1938 (1)].

Les deux phénomènes ne seraient pas simultanés, la sécrétion d'antidiurétine précéderait celle de ACTH [Sydnor et Sayers, 1953 (2), Mirsky Stein et Paulisch, 1954 (3)]. De plus, on sait que l'injection d'extraits « post-hypophysaires » ou de « pitressine » à l'animal normal entraîne de l'éosinopénie [Eser et Sipahioglu, 1951 (4)], une chute de l'acide ascorbique surrénalien [Nagareda et Gaunt, 1951 (5), Stutinsky Schneider et Denoyelle, 1952 (6), Bertelli et Martini, 1952 (7), Mc Cann et Brobeck, 1954 (8), Martini, 1955 (9)], une diminution du cholestérol du cortex surrénal [Stutinsky et coll., 1952 (6), Martini et Morpurgo, 1955 (10)]. Toutes ces modifications se font par l'intermédiaire de l'hypophyse et ne se produisent plus après hypophysectomie. Enfin, l'injection de « pitressine » provoque chez le Cobaye normal une augmentation de l'excrétion des corticoïdes urinaires [Sobel et coll., 1955 (11)] et détermine chez l'Homme l'augmentation de l'élimination de 11-oxystéroïdes et des 17-cétostéroïdes [Bernard-Weil, 1955 (12)]. Autrement dit, en accord avec nos connaissances actuelles sur l'origine hypothalamique des hormones dites « post-hypophysaires » [Stutinsky, 1952 (13)], un chaînon humoral hypothalamique interviendrait dans la libération de ACTH. La nature exacte du principe actif n'est cependant pas déterminée. Les très fortes doses de « pitressine » nécessaires pour obtenir les réactions que nous avons rappelées ont fait penser à la présence d'une impureté dans ces extraits. En effet, Guillemin et coll., 1955 (14), d'une part, Saffran et coll., 1955 (15), d'autre part, travaillant *in vitro* avec des vasopressines très purifiées ou même avec la vasopressine synthétique de du Vigneaud, ne retrouvent plus la libération de ACTH à partir de leurs cultures d'hypophyse, alors que dans les mêmes conditions, la « pitressine » ou des extraits bruts d'hypothalamus la favorisent. Quoi qu'il en soit, le facteur responsable existe dans le plasma des vaisseaux portes de l'éminence médiane [Porter et coll., 1956 (16)]. Il semble se trouver égale-

ment dans certains extraits hypothalamiques [Hume, 1949 (17), Slusher et Roberts, 1954 (18), Curri et coll., 1955 (19)].

Aucune des recherches citées, sauf celle de Porter (16) n'a réussi à éliminer la possibilité d'une réaction non spécifique à la suite des injections de fortes doses de «pitressine » ou d'extrait hypothalamique peu purifié.

En nous inspirant des travaux de Porter, 1956 (20) nous avons récemment proposé avec C. Mialhe-Voloss, 1956 (21) d'utiliser le rat traité à l'hydrocortisone pour mettre en évidence *in vivo* chez le Rat normal, une hypophysostimuline à effet corticotrope. En effet, un tel animal ne réagit plus à aucune agression neurotrope ou systémique, mais il présente encore une chute de l'acide ascorbique, soit après injection de ACTH, soit après injection de « pitressine ».

Nous allons montrer très brièvement dans cette Note que dans ces conditions des extraits hypothalamiques sont également capables de libérer du ACTH.

Nous avons étudié les réponses surrénaliennes de rats traités à l'hydrocortisone, 6 mg/100 g par voie intrapéritonéale, 4 h avant le début de l'expérience et sacrifiés 1 h après l'injection des produits à tester.

Le tableau résume ces résultats.

Prétraitement.	Substances injectées.	Acide ascorbique (µg/100 mg).		Déplétion (µg/100mg).
Hydrocortisone 6 mg/100 g I. P....	0	386 ± 40 (*)	(10)	–
	Hypothalamus total (10 mg)	344 ± 41	(5)	–42
	Hypothalamus total (20 mg)	295 ± 6	(5)	–91
	Hypothalamus antérieur (10 mg)	331 ± 45	(5)	–55
	Hypothalumus postérieur (10 mg)	416 ± 30	(5)	+30

Le chiffre entre parenthèse indique le nombre de dosages.
(*) Erreur standard.

L'examen de ce tableau montre que l'hypothalamus contient bien une hypophysostimuline à effet corticotrope. Dans nos conditions expérimentales les extraits hypothalamiques postérieurs ont donné un résultat négatif, mais ce point demande confirmation.

L'effet obtenu n'est pas dû à une contamination des extraits par le ACTH. On sait que les extraits hypothalamiques n'en contiennent pas [Mialhe-Voloss, 1955 (21)].

De plus, en dosant dans nos extraits l'activité antidiurétique, nous avons constaté que 10 mg d'extrait d'hypothalamus antérieur possédaient un pouvoir antidiurétique très nettement supérieur à celle de 20 mg d'extrait

total, alors que comme le montre le tableau, les 20 mg d'extrait total provoquent une chute de l'acide ascorbique surrénalien nettement plus importante que celle de 10 mg d'extrait d'hypothalamus antérieur. Il semble donc bien que cet effet soit provoqué par une substance différente de l'antidiurétine ou de la vasopressine, qu'il s'agit bien d'une « hypophysostimuline » à effet corticotrope que nous proposons de désigner sous le nom « d'hypophysostimuline α ».

(1) *Quart. J. Exp. Physiol.*, 27, 1938, p. 343.
(2) *Endoc.*, 56, 1955, p. 471.
(3) *Endoc.*, 55, 1955, p. 28.
(4) *Sem. Hôp. Paris*, 27, 1951, p. 3570.
(5) *Endoc.*, 48, 1951, p. 560.
(6) *An. Endoc.*, 13, 1952, p. 641.
(7) *Atti. Soc. Lomb. Sc. Med. Biol.*, 7, 1952, p. 430.
(8) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 87, 1954, p. 318.
(9) *Ann. Endoc.*, 16, 1955, p. 670.
(10) *Nature*, 175, 1955, p. 1127.
(11) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 89, 1955, p. 10.
(12) *Thèse médecine*, Paris, 1955, Arnette éd.
(13) *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1952, p. 1691.
(14) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 89, 1955, p. 365.
(15) *Endoc.*, 57, 1955, p. 439.
(16) *Endoc.*, 58, 1956, p. 62 et 58, 1956, p. 359.
(17) *J. Clin. Invest.*, 28, 1949, p. 790.
(18) *Endoc.*, 55, 1954, p. 245.
(19) *Ann. Endoc.*, 16, 1955, p. 652.
(20) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 189.
(21) *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 251.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de l'œstradiol et de la progestérone sur les phosphates acidosolubles de l'utérus de Rat.* Note de MM. **Pierre Volfin, Hubert Clauser** et Mlle **Danièle Gautheron**, transmise par M. Robert Courrier.

Les fractions phosphatées acidosolubles de l'utérus du Rat impubère varient fortement sous l'influence de l'œstradiol et de la progestérone. L'ovariectomie fait également varier ces mêmes fractions chez le Rat adulte.

La présence d'esters phosphoriques riches en énergie dans l'utérus du Rat et du Lapin a fait l'objet de plusieurs publications (1), (2), (3). O. Walaas et E. Walaas (1) ont trouvé des quantités insignifiantes de ces esters dans l'utérus de Rat, tandis que J. H. Menkes et A. Csapo (3) ont trouvé des quantités appréciables d'adénosine-triphosphate et de phosphocréatine dans l'utérus de Lapin, ces quantités variant peu suivant l'état physiologique de l'animal.

La présente Note montre l'existence de quantités appréciables d'esters labiles du type de la phosphocréatine et de l'adénosine triphosphate dans l'utérus de Rat et leur variation considérable sous l'influence des hormones ovariennes.

Le phosphate minéral réel est dosé selon la méthode de O. H. Lowry et J. A. Lopez ([4]). Les fractions $P_{0\,mn}$ (phosphate minéral + esters très labiles comme la phosphocréatine), $P_{7\,mn}$ (phosphate hydrolysable en 7 mn dans HCl N à 100°), $P_{180\,mn}$ (phosphate hydrolysable en 180 mn dans HCl N à 100°) et P acidosoluble total (après minéralisation dans $HClO_4$) le sont parallèlement par les méthodes de C. H. Fiske et Y. Subbarow ([5]) et E. A. Zeller ([6]). L'absence d'inhibiteurs de coloration est contrôlée.

Le Rat est décapité, l'utérus prélevé immédiatement et plongé dans l'azote liquide. Le broyage et l'extraction se font en présence d'acide trichloracétique 5 %, dans un broyeur de verre refroidi à — 5°.

Les hormones ovariennes en solution huileuse sont injectées pendant 2 ou 3 jours par voie sous-cutanée. Le Rat est décapité 36 h après la dernière injection. Les rats ovariectomisés sont utilisés 28 jours après l'opération.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus, exprimés en microgrammes de P pour 100 mg de poids frais d'organe.

Conditions (nombre d'animaux).	Poids moyen (g).	P minéral réel.	$P_{0\,mn}$.	Esters (type phosphocréatine).	$P_{7\,mn}$.	$P_{180\,mn}$.	$P_{ac.sol.}$.
Rats impubères (32)	41	20,1 ± 0,9	23,9 ± 0,9	3,2 ± 0,4	7,3 ± 0,3	15,9	93,5 ± 4,1
Rats impubères 10 μg benz. œstradiol × 2 (20)	44	11,7 ± 0,4	20,3 ± 1,2	8,7 ± 1,6	14,5 ± 1,0	25,4 ± 0,9	68,2 ± 4,5
Rats impubères 10 μg benz. œstradiol +100 μg progestérone × 2 (19)	50	6,9 ± 0,3	20,7 ± 0,1	13,9 ± 0,3	15,9 ± 0,7	24 ± 2,2	66,5 ± 1,2
Rats adultes (7)	206	18,6 ± 1,0	22,7 ± 1,2	3,9 ± 1,0	7,1 ∓ 1,6	–	–
Rats adultes ovariectomisés (16)	222	13,4 ± 0,5	21,2 ± 1,0	7,4 ± 1,0	9,3 ± 0,8	19,7 ± 1,1	48,3 ± 1,5

Ces nombres permettent d'établir les faits suivants :

1. Les fractions phosphatées dans l'utérus du Rat adulte ovariectomisé ne sont pas identiques à celles du Rat impubère. Les réserves en esters labiles sont supérieures chez le Rat ovariectomisé.

2. L'utérus du Rat ovariectomisé contient plus d'esters phosphoriques riches en énergie que celui du Rat adulte témoin, du même poids.

Il contient moins de phosphate minéral réel et il semble exister une certaine corrélation entre ces deux phénomènes. Celle-ci pourrait être due à une diminution d'activités phosphatasiques chez le Rat ovariectomisé.

3. L'injection d'œstradiol au Rat impubère augmente considérablement le contenu de l'utérus en esters phosphoriques riches en énergie.

4. Si le Rat impubère est traité simultanément par l'œstradiol et la progestérone, l'on constate, par rapport au Rat traité à l'œstradiol seulement, une forte diminution du phosphate minéral réel au profit des esters labiles du type de la phosphocréatine, pour un même niveau d'esters du type adénosine triphosphate.

(1) *Acta physiologica scandinavica*, **21**, 1950, p. 1.
(2) U. Borell, *Acta endocrinologica*, **7**, 1951, p. 17 et **8**, 1951, p. 131.
(3) *Endocrinology*, **50**, 1952, p. 37.
(4) *J. Biol. Chem.*, **162**, 1946, p. 421.
(5) *J. Biol. Chem.*, **66**, 1925, p. 375.
(6) *Helv. Chim. Acta*, **32**, 1949, p. 2512.

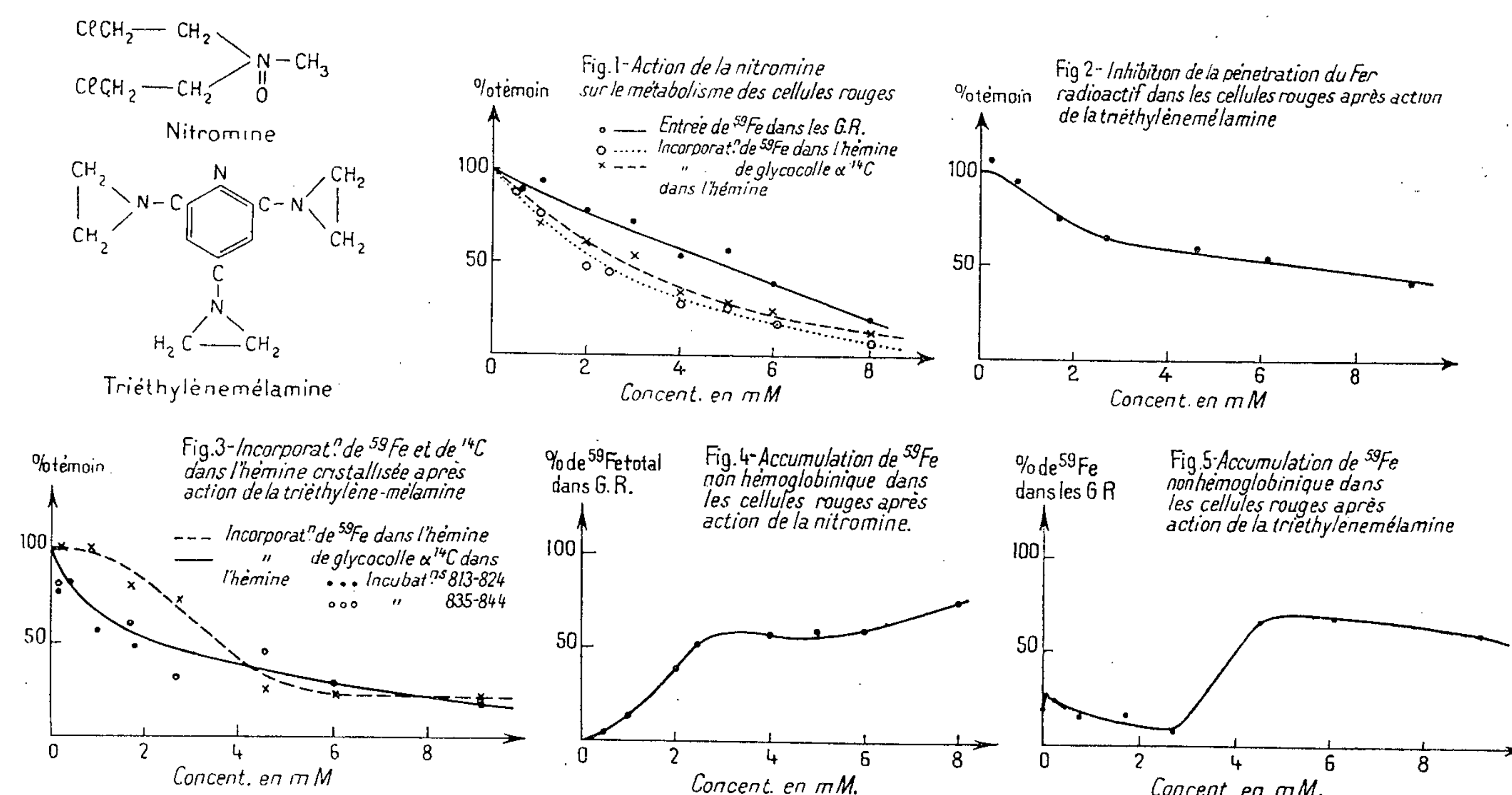
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Inhibition de la synthèse de l'hémoglobine* in vitro *par l'oxyde de méthyl-bis (β-chloréthyl) amine (nitromine) et par la triéthylènemélamine.* Note (*) de MM. **René Truhaut** et **Claude Paoletti** (1), présentée par M. René Fabre.

La nitromine et la triéthylènemélamine exercent des effets inhibiteurs sur la synthèse de l'hémoglobine *in vitro*. L'étude de ces effets révèle des différences qui, s'ajoutant aux observations faites sur des cellules végétales, conduisent à penser que les modes d'action de ces deux substances ne sont pas superposables.

Parmi les substances dites radiomimétiques employées dans le traitement de certaines leucémies et de la maladie de Hodgkin, figurent la nitromine et la triéthylènemélamine.

Ces composés exercent sur les tissus végétaux une action toxique apparemment identique à celle des composés β-chloréthylés dits « moutardes » (2). Cependant l'amino-2-éthanethiol-1, ou cystéinamine, permet de différencier les deux poisons : capable de s'opposer aux effets toxiques de la nitromine (3) comme d'ailleurs des composés β-chloréthylés en général (4), elle se montre indifférente vis-à-vis des effets de la triéthylènemélanine (T. E. M.) (5). Il semble donc que les modes d'action des composés β-chloréthylés et de la T. E. M. ne soient pas entièrement superposables. C'est pourquoi, ayant montré dans une Note précédente (6), que la synthèse de l'hémoglobine, effectuée *in vitro* à partir de sang de Lapin enrichi en réticulocytes, était déprimée par les composés β-chloréthylés, nous nous sommes proposés de comparer cette action inhibitrice à celle de la nitromine et de la T. E. M., selon les techniques décrites dans une Note précédente (7).

La figure 1 et le tableau I traduisent l'action inhibitrice de la nitromine sur la pénétration de ^{59}Fe dans les globules rouges (G. R.) ainsi que sur l'incorporation de ^{59}Fe et ^{14}C dans le chlorhydrate d'hémine cristallisé à partir de ces cellules.



Les figures 2 et 3 et le tableau II expriment une même action inhibitrice avec la T. E. M. Les figures 4 et 5 montrent que, sous l'effet de l'un et l'autre toxique, la proportion de fer non héminique dans les G. R. s'accentue fortement.

TABLEAU I. — *Action du* N-*oxyde de méthyl-bis-(β-chloréthyl)amine* (Nitromine) *sur l'incorporation de* ^{59}Fe *dans les G. R. et sur la synthèse de l'hémoglobine.*

*) M).	Coups-minute dans G. R. (^{59}Fe).	Incorporation (%) par rapport aux témoins (^{59}Fe dans G. R.).	Coups-minute/mg d'hémine cristallisée. ^{59}Fe.	^{14}C.	Incorporation (%) par rapport aux témoins dans l'hémine cristallisée. ^{59}Fe.	^{14}C.	Coups-minute dans G. R. dus à ^{59}Fe héminique.	^{59}Fe (%) non héminique dans G. R.
......	85 000	–	2 358	569	–	–	90 000	0
......	84 800	100	2 238	565	100	100	85 000	0
50....	74 450	87,6	2 022	–	88,1	–	77 200	3,7
00....	79 000	93	1 808	410	78,6	72,3	69 000	12,7
00....	65 500	77,1	1 084	338	47,2	59,6	39 900	39,0
50....	59 500	70,1	1 030	296	44,8	52,2	38 800	51,9
00....	46 300	54,6	522	174	22,7	30,7	20 000	56,8
01....	47 525	56,1	514	151	22,4	26,6	19 600	59,1
02....	32 200	37,9	344	124	15	21,9	13 100	58,6
01....	15 550	18,3	102	61	4,4	10,8	3 900	74,8

(*) Les concentrations en mM sont établies en fonction du volume extra-cellulaire.

Hématocrite, 27 %; Hb, 7,57 g %; réticulocytes, 7,8 %; fer sérique, 233 μg %; 149 500 coups/minute de e par échantillon.

TABLEAU II. — *Action de la tri-éthylènemélamine sur l'incorporation de* ^{59}Fe *dans les globules rouges et sur la synthèse de l'hémoglobine* (incubations 835-844).

C (*) (mM).	Coups-minute dans G. R. (^{59}Fe).	Incorporation (%) par rapport aux témoins (^{59}Fe dans G. R.).	Coups-minute/mg d'hémine cristallisée. ^{59}Fe.	^{14}C.	Incorporation (%) par rapport aux témoins dans l'hémine cristallisée. ^{59}Fe.	^{14}C.	Coups-minute dans G. R. dus à ^{59}Fe héminique.	^{59}Fe (%) non héminique dans G. R.
0	23 000	100	538	514	100	100	18 600	19,3
0	22 650	100	526	–	100	–	18 200	19,8
0,04....	23 500	103	500	468	95	96	17 300	26,3
0,19....	24 000	105	529	412	100	83	18 300	23,8
0,76....	21 450	94	523	–	99	–	18 100	15,6
1,69....	17 400	76	426	300	80	61	14 750	15,2
2,70....	14 600	64	387	160	73	33	13 400	8,2
4,57....	13 450	59	136	231	26	47	4 700	65,0
6,10....	12 650	54	123	143	23	29	4 250	66,4
9,15....	9 840	43	122	99	23	20	4 220	57,2

(*) Les concentrations en mM sont établies en fonction du volume extra-cellulaire.

Hématocrite, 24 %; Hb, 8,65 g %; réticulocytes, 7,0 %; fer sérique, 282 μg %; 63 400 coups/minute de ^{59}Fe par échantillon.

Ces résultats prouvent que la nitromine et la T. E. M. exercent une action similaire sur l'activité métabolique des réticulocytes, leurs effets restant toutefois nettement inférieurs à ceux constatés dans les mêmes conditions avec divers composés β-chloréthylés comme le montre le tableau III.

TABLEAU III. — *Action inhibitrice sur la pénétration de* ^{59}Fe *dans les hématies de diverses substances dites radiomimétiques.*

	Dans globules rouges ^{59}Fe.	Dans chlorhydrate d'hémine cristallisé ^{59}Fe.	^{14}C.
Tri-(β.chloréthyl) amine (HN_3)............	0,5	0,5	0,6
Méthyl bis-(β.chloréthyl) amine (HN_2)..........................	0,6	0,6	0,6
Sulfure de bis-(β.chloréthyl) amine (Ypérite)........................	2,1	1,9	2,0
Nitromine..............................	4,7	2,2	2,6
T. E. M................................	7,5	3,6	2,4

Les chiffres indiquent, en ordre croissant, les concentrations en mM pour lesquelles est obtenue une inhibition de 50 % par rapport aux témoins.

De plus, la T. E. M., contrairement à la nitromine, bloque beaucoup plus nettement l'entrée du glycocolle marqué que celle du ^{59}Fe.

Ces observations semblent indiquer une différence dans les modalités de

l'inhibition exercée sur la synthèse de Hb *in vitro* par les composés β-chloréthylés dits « moutardes » et par la triéthylènemélamine.

(*) Séance du 23 juillet 1956.
(1) Avec la collaboration technique de Mlle J. Schlumberger.
(2) R. TRUHAUT et G. DEYSSON, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1665.
(3) G. DEYSSON et R. TRUHAUT, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1725.
(4) G. DEYSSON et R. TRUHAUT, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 329.
(5) R. TRUHAUT et G. DEYSSON, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1123.
(6) C. PAOLETTI, R. TRUHAUT et M. TUBIANA, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 567.
(7) M. BOIRON, C. PAOLETTI et M. TUBIANA, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1165.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'isolement d'une fraction des lipoprotéines sériques après précipitation par l'héparine ou par des héparinoïdes de synthèse.* Note (*) de M. **MEIER BURSTEIN**, présentée par M. Léon Binet.

En présence de $CaCl_2$, l'héparine et les héparinoïdes de synthèse, précipitent la totalité de β-lipoprotéines du sérum humain. On peut ainsi préparer la β-lipoprotéine à l'état pratiquement pur. En injectant à un lapin la solution de β-lipoprotéines, on obtient un sérum qui ne précipite que la β-lipoprotéine.

L'addition au sérum lipémique de l'héparine et du $CaCl_2$ insolubilise les chylomicrons qui forment une pellicule à la surface (1). Les lipoprotéines autres que les chylomicrons restent en solution. Or, lorsqu'on ajoute de l'héparine et du $CaCl_2$ à un sérum humain non lipémique, débarrassé des sels par dialyse contre de l'eau distillée tamponnée à pH 7,70, 75 % environ des lipoprotéines précipitent. Rien ne se passe dans un sérum dialysé, additionné de NaCl (9 ‰); la présence des sels empêche ainsi l'insolubilisation des lipoprotéines.

Deux héparinoïdes de synthèse, le sulfate de dextrane et le « tréburon », précipitent les lipoprotéines même lorsqu'il s'agit d'un sérum non dialysé; le précipité se redissout complètement après addition de NaCl (10 mg de NaCl par centimètre cube de sérum non dialysé).

L'insolubilisation des lipoprotéines se fait en présence d'une concentration calcique 0,1 M et une concentration en sulfate de dextrane de 2 ‰ (un volume de sérum + 0,02 volume d'une solution de sulfate de dextrane à 10 % + 0,1 volume de $CaCl_2$M). Il semble qu'il se forme un complexe lipoprotéines-sulfate de dextrane-$CaCl_2$. Après élimination de $CaCl_2$ (dialyse ou addition de citrate ou d'oxalate de sodium) ou du sulfate de dextrane (protamine), le précipité se redissout. Le $CaCl_2$ peut être remplacé par le $Mgcl_2$ mais pas par le $BaCl_2$ ou le $SrCl_2$; bien plus, le précipité formé en présence de $CaCl_2$ se redissout lorsqu'on ajoute au sérum du $BaCl_2$ ou du $SrCl_2$.

L'alcalinisation du sérum à pH 10,00 empêche l'insolubilisation des lipoprotéines; par contre, après acidification à pH 5,00 l'héparine et les héparinoïdes de synthèse précipitent les lipoprotéines même en l'absence de $CaCl_2$.

En présence de sulfate de dextrane et de $CaCl_2$ la précipitation des lipoprotéines est immédiate. Après centrifugation, on obtient un précipité et un surnageant parfaitement clair qui ne renferme que 25 % environ du taux initial des lipides et 20 % du taux de cholestérol. L'électrophorèse sur papier avec coloration des lipides montre la disparition de la bande qui correspond aux β lipoprotéines d'Oncley et Gurd (2) avec persistance de la bande des α.

Les β lipoprotéines précipitées sont très solubles. Ainsi, le précipité provenant de 10 cm^3 de sérum se redissout dans 0,5 cm^3 d'oxalate de sodium 0,1 M, de citrate de sodium 0,1 M, de $BaCl_2$ 0,5 M, de $SrCl_2$ M, de NaCl M.

Le précipité est également soluble en présence d'un excès de $CaCl_2$ (1/4 de volume initial de $CaCl_2$ M) ou d'héparine (1/10e de volume initial d'une solution d'héparine à 5 %).

Les β lipoprotéines peuvent être isolées à l'état pratiquement pur après plusieurs précipitations. La technique utilisée est la suivante : A 100 cm^3 de sérum on ajoute 2 cm^3 de sulfate de dextrane à 10 % et 10 cm^3 de $CaCl_2$ M. Le précipité séparé par centrifugation est redissout dans 10 cm^3 de NaCl à 5 %; on ajoute 90 cm^3 d'eau distillée et 10 cm^3 de $CaCl_2$ M, ce qui détermine une reprécipitation des lipoprotéines (il n'est pas nécessaire d'ajouter du sulfate de dextrane; celui-ci reste fixé sur les lipoprotéines en solution). Le précipité est redissout et reprécipité trois fois. Le dernier précipité est redissout dans 2,5 cm^3 de $BaCl_2$ M (volume total : précipité $+ BaCl_2 = 5\,cm^3$) et dialysé pour éliminer le $BaCl_2$ et le $CaCl_2$. On obtient ainsi une solution jaune, légèrement opaque qui renferme 80 à 90 g de lipides par litre dont 50 à 60 % de cholestérol. Le rapport protides/lipides varie suivant les préparations entre 19/81 et 23/77. L'électrophorèse optique (*Tiselius*) montre qu'il s'agit d'un constituant pratiquement homogène dont la mobilité est celle des α_1 globulines. La mobilité électrophorétique est donc la même que celle de la lipoprotéine isolée par Sandor et Slizewicz (3). La solution des lipoprotéines précipite par le sulfate d'ammonium entre 50 et 55 %; elle peut être congelée à — 15° C et elle supporte le chauffage de 1 h à 60° C. Après lyophilisation, les lipoprotéines deviennent insolubles.

En injectant à un lapin la solution de β lipoprotéines on obtient un sérum qui ne précipite pratiquement que les β lipoprotéines.

Conclusions. — En présence de $CaCl_2$, l'héparine et les héparinoïdes de synthèse précipitent les β lipoprotéines du sérum humain. On peut ainsi préparer les β lipoprotéines à l'état pratiquement pur. Le produit

obtenu est très soluble, homogène à l'électrophorèse, et renferme environ quatre fois plus de lipides que les protides.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

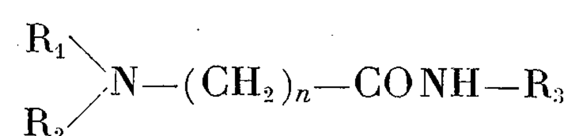
(1) M. BURSTEIN et J. SAMAILLE, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 664.

(2) J. L. ONCLEY et F. R. N. GURD, in *Red Cells and plasma proteins*, Acad. Pres., New York, 1953.

(3) G. SANDOR et P. SLIZEWICZ, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1377.

PHARMACOLOGIE. — *Action anesthésique locale de quelques* N-*tertio-alcoyl-dialcoylamino acylamides*. Note (*) de MM. **JACQUES-R. BOISSIER, CHARLES MALEN, CLAUDE DUMONT** et **ROBERT MAUGÉ**, présentée par M. Léon Binet.

Poursuivant nos recherches dans la série des analogues aliphatiques et alicycliques de la lignocaïne, nous avons synthétisé par la réaction de Ritter suivant un protocole précédemment décrit (1) de nouveaux composés répondant à la formule générale :



dans laquelle R_1 et R_2 sont des radicaux alcoyls ou constituent avec l'azote un hétérocycle (pipéridine ou morpholine).

R_3 est un radical aliphatique tertiaire ou un hydrocycle comprenant de 7 à 14 atomes de carbone.

n est égal à 1 ou 2.

L'action anesthésique locale a été déterminée, comme dans notre travail antérieur, par la méthode de Régnier pour l'anesthésie de surface et par la méthode de Bulbring et Wajda pour l'anesthésie d'infiltration.

Le tableau ci-après indique les points de fusion des composés nouveaux préparés, leur toxicité (DL 50) par voie intrapéritonéale chez la Souris blanche, leur activité anesthésique locale.

L'examen de ce tableau met en évidence les faits suivants :

1° La substitution du noyau aromatique de la lignocaïne par des radicaux aliphatiques convenablement choisis conduit à des composés extrêmement actifs atteignant le pouvoir des anesthésiques locaux les plus puissants, telle la cinchocaïne. L'activité croît très régulièrement et très rapidement avec le nombre d'atomes de carbone de ce radical. L'optimum d'activité est atteint lorsque la chaîne principale liée au carbone tertiaire comprend 7 atomes de carbone;

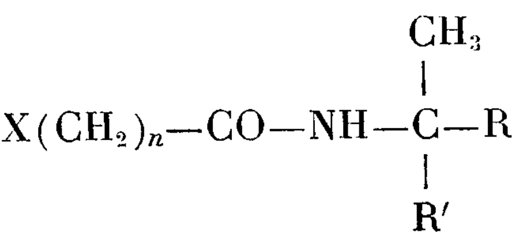
2° Les composés dans lesquels R_3 est un radical alicyclique présentent une activité relativement faible lorsque R_3 = 1-méthyl-cyclohexyl, mais nettement renforcée chez son homologue 3.3.5-triméthylique;

3° L'activité en fonction du substituant à l'azote tertiaire s'établit ainsi :

morpholino < diéthylamino ≦ pipéridino.

4° Les dérivés de la dialcoylamino-acétamide sont plus actifs que ceux de la dialcoylamino-propionamide.

Ces deux dernières constatations confirment les résultats que nous avons obtenus au cours de l'étude des dérivés de la précédente série.



R.	R'.	n.	X.	F (°C).	DL50(IP) (mg/kg).	Pouvoir anesthésique local de surface par rapport à la lignocaïne.	Pouvoir anesthésique local d'infiltration par rapport à la procaïne.
n-butyl	Me.....	1	Pipéridino	81 – 82	320	0,07	0,3
	Et......	–	»	112 –113	250	0,10	0,3
	Me.....	–	Morpholino	150 –150,5	320	0	0,3
	Et......	–	»	115 –116	280	0	0,3
iso-butyl	Me.....	1	Pipéridino	142 –143	300	0,4	0,3
	Me.....	–	Morpholino	161 –162	350	0	0,3
n-amyl	Me.....	1	Pipéridino	131 –132	300	5	2
	Me.....	–	Morpholino	152 –153	200	0,2	0,3
iso-amyl	Me.....	1	Pipéridino	146 –147	220	0,4	0,6
	Me.....	–	Morpholino	166 –167	100	0,3	0,6
n-hexyl	Me.....	1	Pipéridino	121 –122	180	12	5
	Me.....	–	Morpholino	145 –146	150	2	0,6
n-heptyl	Me.....	1	Diéthylamino	98 – 98	230	20 à 30	5
	Me.....	2	»	87 – 88	200	9	1
	Me.....	1	Pipéridino	114 –115	200	20 à 30	7
	Me.....	2	»	155 –156	200	3	1
	Me.....	1	Pipécolino	117 –118	200	20 à 30	6
	Me.....	1	Morpholino	90 – 91	250	10 à 20	0,6
	Me.....	2	»	140 –141	200	2	1
n-octyl	Me.....	1	Pipéridino	105 –106	220	4	1
	Me.....	–	Morpholino	119 –120	300	4	0,6
n-nonyl	Me.....	1	Pipéridino	107 –108	200	4	0,6
	Me.....	–	Morpholino	129,5–130	310	2	1
n-undécyl	Me.....	1	Pipéridino	108 –109	350	0	0,6
	Me.....	–	Morpholino	88 – 89	350	0	–
Cyclohexyl.........		1	Pipéridino	220	300	0,02	0,3
		–	Morpholino	217 –218	360	0	0,3
3.3.5-triméthyl-cyclohexyl.......		1	Pipéridino	160 –161	250	3	0,6
		–	Morpholino	165 –167	200	2,2	1

En conclusion, le noyau aromatique ne conditionne pas le pouvoir anesthésique local des composés du type de la lignocaïne. Il peut être remplacé par un radical aliphatique; néanmoins, la nature de ce dernier joue un rôle prépondérant sur l'activité de la molécule. Dans la série des composés tertiaires étudiés l'optimum est atteint lorsque ce radical est en C_{10}.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) J.-R. Boissier, Ch. Malen et C. Dumond, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1086.

SÉROLOGIE. — *Mise en évidence d'antigènes leucocytaires dans le sérum humain normal et dans certains sérums de leucemiques*. Note (*) de M. **Maxime Séligmann**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

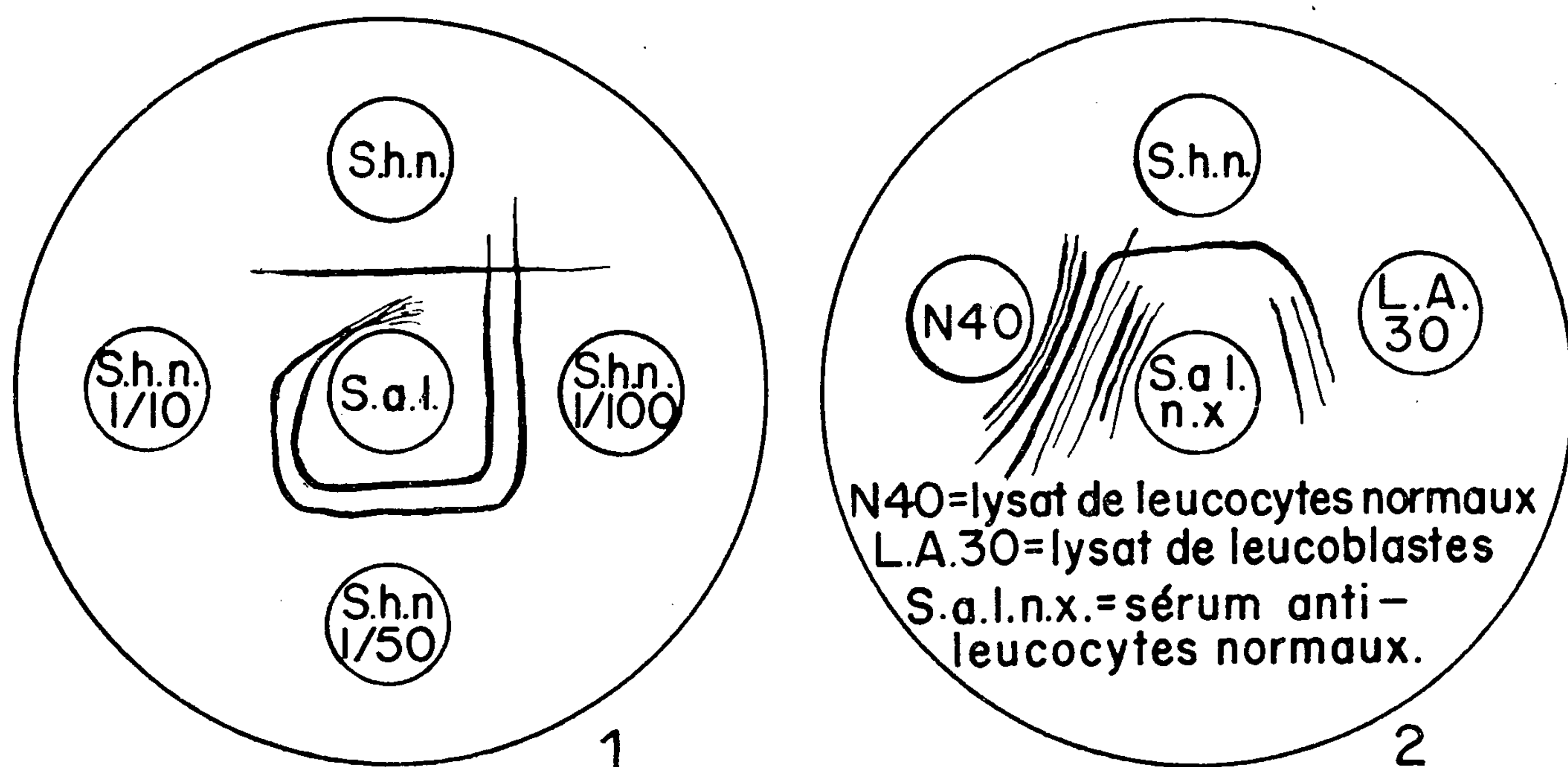
L'étude immunochimique des réactions entre sérum humain et sérums de lapin antileucocytaires permet de démontrer la présence à très faible concentration d'au moins un antigène leucocytaire dans le sérum de sujets normaux. Le sérum de vingt malades atteints de leucémie myéloïde chronique en période évolutive contient plusieurs antigènes leucocytaires. Les sérums de leucose aiguë donnent des résultats très variables.

Poursuivant nos recherches sur la constitution antigénique des leucocytes normaux et leucémiques, nous nous sommes attachés à préciser l'existence de constituants communs au sérum et aux leucocytes par l'étude des réactions entre extraits leucocytaires et divers immunsérums antisérum humain, et entre sérum humain et divers immunsérums antileucocytaires. Nous rapportons ici quelques résultats préliminaires concernant ce deuxième aspect du problème. Les techniques de préparation des extraits leucocytaires et des immunsérums ont déjà été décrites (1). Dans une publication antérieure (2) nous avons montré que des leucocytes bien lavés ne contiennent aucun des principaux constituants antigéniques du sérum; nous y faisions état « d'expériences très récentes semblant démontrer la présence dans le sérum, à une concentration des plus minimes, d'un constituant leucocytaire ». Ce fait a été confirmé par de nouvelles constatations.

Selon la qualité du lavage des leucocytes utilisés pour l'immunisation, nos sérums de lapin antileucocytaires se répartissent en deux catégories : *a*. si le lavage a été imparfait, ils contiennent des anticorps précipitants réagissant à l'épreuve du disque avec le sérum humain très dilué (1/50e ou 1/100e) ou avec une solution de sérumalbumine à faible concentration. Ces anticorps sont épuisés par l'adjonction de faibles volumes de sérum humain (de l'ordre de 0,01 à 0,02 ml de sérum pour 1 ml d'immunsérum). Mais on observe alors la persistance d'une réaction positive entre l'immunsérum et le sérum humain normal non dilué; *b*. si le lavage des leucocytes

a été de bonne qualité, les immunsérums ne réagissent qu'avec le sérum humain non dilué. La concentration dans le sérum du ou des antigènes responsables de cette réaction est donc minime; ce fait est confirmé par le volume de sérum humain nécessaire pour épuiser les anticorps (volume sensiblement égal à celui de l'immunsérum). La réaction a été positive avec 70 immunsérums différents obtenus à partir de leucocytes, soit normaux, soit leucémiques, et comprenant des sérums anti-lysats et des sérums anti-leucocytes non lysés. Par contre, la réaction entre le sérum humain et le sérum de ces lapins prélevé avant toute immunisation est négative : il ne s'agit donc pas d'une réaction non spécifique.

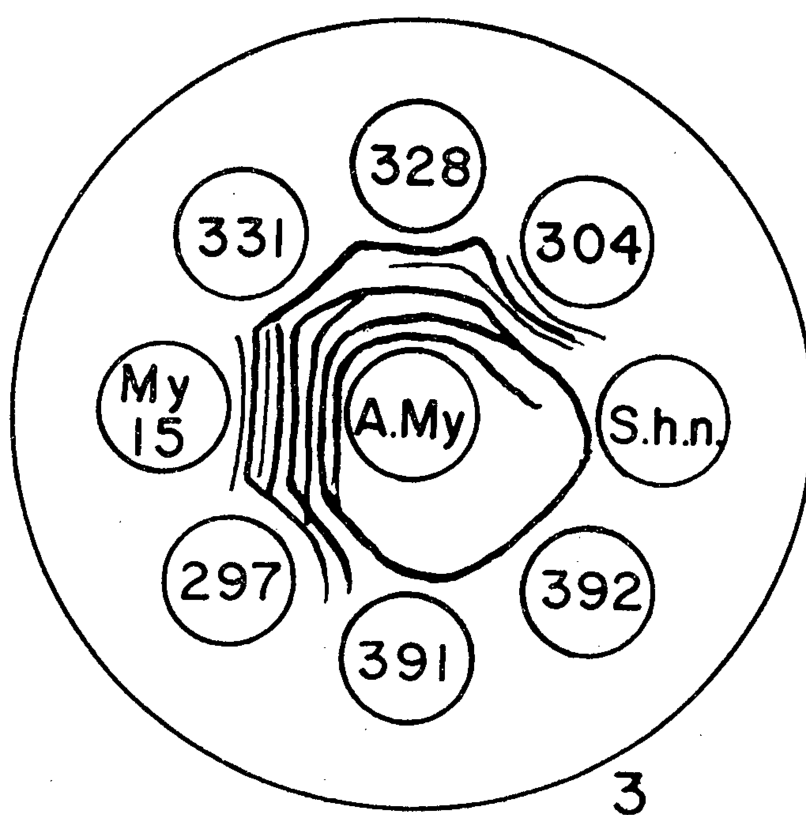
L'emploi des méthodes de précipitation spécifique en milieu gélifié (type Ouchterlony) nous a permis les constatations suivantes : 1° en utilisant un immunsérum de la catégorie « *a* », les lignes de précipitation obtenues avec du sérum humain dilué sont distinctes de la ligne donnée seulement par le sérum non dilué (*fig.* 1); 2° en mettant en présence de divers immun-



sérums antileucocytes normaux de la catégorie « *b* » un mélange de sérums humains normaux non dilués, on ne voit qu'une ligne de précipitation; peut-être existe-t-il dans le sérum d'autres antigènes leucocytaires à une concentration trop minime pour que nous puissions les mettre en évidence; 3° l'anticorps responsable de la réaction est présent dans des sérums anti-leucocytes leucémiques de diverses variétés (leucémies aiguës, leucémies myéloïdes et lymphoïdes chroniques); 4° l'antigène sérique responsable de la réaction est identique à l'un des neuf antigènes que nous décelons dans les lysats de leucocytes normaux; cet antigène est également présent dans divers lysats de leucocytes leucémiques (*fig.* 2). Des expériences en cours s'efforcent de caractériser cet antigène qui semble être une alphaglobuline

La concentration de cet antigène leucocytaire est variable d'un sérum normal à l'autre : la réaction de 50 sérums différents non dilués avec un même sérum antileucocytes normaux a toujours été positive à l'épreuve du disque; mais, pour 26 d'entre eux seulement, la teneur en antigène était suffisante pour déterminer l'apparition d'une ligne de précipitation visible en boîte d'Ouchterlony, identique d'un sérum à l'autre et faible, sauf pour quatre sérums avec lesquels elle était nette.

Nous avons analysé, en milieu gélifié, les réactions du sérum de 20 malades atteints de *leucémie myéloïde chronique* en période évolutive avec un sérum antileucocytaire homologue. Pour huit de ces malades, le sérum avait été prélevé lors de la poussée initiale, avant tout traitement ou toute trans-



fusion. Alors que l'immunsérum utilisé ne permet de voir qu'un antigène dans les sérums normaux, on constate ici le plus souvent l'existence de plusieurs lignes de précipitation, témoignant de la présence d'autant d'antigènes leucocytaires ([3]). Ces constituants ont été identifiés à certains des antigènes des lysats de leucocytes leucémiques homologues. Le nombre d'antigènes leucocytaires ainsi décelés est variable d'un sérum à l'autre (2 à 6) et ne semble parallèle ni à l'importance de la leucocytose sanguine ni à l'application d'une thérapeutique particulière (radiothérapie, chimiothérapie, transfusions). Étudiant 12 sérums de leucémies myéloïdes en rémission (soumises encore ou non à un traitement), nous n'avons jamais trouvé plus d'une ligne de précipitation. La figure 3 reproduit la photographie des réactions entre un sérum antileucocytes de leucémie myéloïde (A My) et un lysat homologue (My 15), quatre sérums de leucémiques en période évolutive (304, 328, 331 et 297), deux sérums de leucémiques en rémission (391 et 392) et un sérum normal (shn).

Les réactions entre sérum anti-leucocytes normaux et 48 sérums de *leucose aiguë* ont donné des résultats très variables : cinq sérums contenaient plus d'un antigène leucocytaire; pour plusieurs sérums au contraire, la réaction était négative ou très faiblement positive. Nous n'avons trouvé aucune corrélation entre ces résultats et le stade évolutif de la maladie ou un quelconque caractère hématologique.

Des expériences en cours cherchent à déceler dans le sérum des leucémiques un antigène absent du sérum normal, réagissant électivement avec nos immunsérums antileucocytes leucémiques.

Il faut souligner que la présence d'antigènes leucocytaires dans le sérum rend aléatoire la mise en évidence d'éventuels anticorps sériques antileucocytaires, tels que les leucoprécipitines ([4]), qui pourraient être neutralisés par ces constituants.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

([1]) P. Grabar, M. Séligmann et J. Bernard, *Ann. Inst. Pasteur*, 88, 1955, p. 548-562.

([2]) M. Séligmann, P. Grabar et J. Bernard, *Sang*, 26, 1955, p. 52-70.

([3]) Des faits voisins ont été récemment observés par Ruggiéri (communication orale).

([4]) M. Séligmann, P. Grabar et J. Bernard, *Presse médicale*, 62, 1954, p. 1700-1702.

NEUROLOGIE. — *Mode de terminaison et signification fonctionnelle des fibres myélinisées innervant sans relais ganglionnaire le tissu musculaire de l'oreillette des Téléostéens.* Note de M. **Pierre Laurent**, présentée par M. Léon Binet.

L'étude histologique du cœur de plusieurs espèces de Téléostéens montre que les fibres myélinisées qui innervent l'oreillette correspondent non seulement aux fibres préganglionnaires, mais aussi à des fibres, d'un calibre plus élevé, qui innervent directement l'oreillette en s'unissant intimement à ses fibres musculaires et que l'étude électrophysiologique permet de considérer comme afférentes.

L'innervation du cœur des poissons Téléostéens n'a été jusqu'à présent l'objet, au point de vue histologique, que de recherches très peu nombreuses. Le premier travail qui lui a été consacré est à notre connaissance, celui de W. Vignal (1881) ([1]) où se trouve démontrée, à l'aide des techniques introduites par Ranvier, l'existence d'un système ganglionnaire dans le cœur des poissons. En 1931, J. Z. Young ([2]) établit que les fibres nerveuses cardiaques proviennent du vague et sont myélinisées; il constate l'absence de fibres amyéliniques postganglionnaires d'origine orthosympathique. J. Biborsky ([3]) confirme l'existence de ganglions et de faisceaux nerveux dans la paroi du sinus veineux. En 1952, nous avons à notre tour confirmé chez la Tanche ([4]), et ensuite sur toute une série de Téléostéens ([5]), l'existence de ces ganglions et indiqué les rapports probables des cellules nerveuses qu'ils contiennent avec des fibres préganglionnaires myélinisées.

Il pourrait sembler, à la lumière des descriptions fournies par les auteurs précédents, qu'il n'existe dans le cœur des Téléostéens qu'un seul système de fibres nerveuses myélinisées, ne dépassant pas le niveau des ganglions avec lesquels elles s'articulent. Au cours de recherches dont nous rapporterons dans cette Note préliminaire quelques résultats, nous avons pu mettre en évidence des fibres myélinisées, de calibre plus élevé que celui des fibres préganglionnaires et innervant directement le tissu musculaire de l'oreillette.

Les recherches ont porté sur le cœur de quelques Téléostéens (Carpe, Anguille, Tanche, Poisson-Chat) et sur le cœur de la Lamproie fluviatile.

L'étude des diamètres des fibres, sur coupes de nerfs cardiaques osmiés, nous a montré l'existence dans ces nerfs de trois catégories de fibres. C'est aux fibres du plus grand calibre (de 4 à 6 μ et au nombre d'une dizaine au plus pour chacune des deux branches du nerf cardiaque chez un Poisson-Chat de 100 g), que se rapporte la présente Note. Les fibres préganglionnaires appartiennent à la catégorie moyenne.

Par des méthodes de coloration myélinique, nous avons suivi les fibres du plus grand calibre, du cœur jusqu'au ganglion du vague, situé à proximité immédiate du bulbe. La complexité de ce ganglion, que traversent des éléments à destination variée, n'a pas permis de suivre le trajet des fibres au-delà. Il est toutefois hors de doute qu'elles pénètrent dans le bulbe par une des racines du Xième nerf cranien.

Si l'on suit au contraire ces fibres dans leur trajet périphérique, on constate qu'à leur arrivée dans le sinus veineux, elles se dichotomisent à plusieurs reprises, perdent rapidement leur myéline et se mêlent aux fibres préganglionnaires pour constituer un abondant plexus au niveau de la région sino-auriculaire. Pour suivre ces fibres dans leur trajet amyélinique nous avons utilisé la technique de Bielchowsky-Gros avec fixation au formol, précédée ou non du traitement par le mélange de Golgi (acide arsénieux-formol-alcool) préconisé par Laurentjew. Elles se présentent après la perte de leur myéline sous la forme de longs rubans, disposés en un vaste éventail qui s'étend sur toute l'oreillette; nous n'avons jamais pu constater leur présence au niveau du ventricule. Ces fibres amyéliniques rubanées donnent de nombreux rameaux à parcours flexueux et d'une extraordinaire longueur, qui suivent les grosses travées musculaires. Après des divisions successives, nous nous trouvons en présence de très fins rameaux situés à la surface et à l'intérieur des travées musculaires auxquels ils se trouvent constamment et étroitement unis. Dans cette partie de leur trajet, où la jonction avec le tissu musculaire apparaît intime, les rameaux nerveux présentent une succession de petits renflements réticulés ou d'anneaux. La densité de ces rameaux terminaux au niveau des fibres myocardiques auriculaires, est particulièrement frap-

pante, d'autant plus qu'elle paraît uniforme dans toute l'étendue de cet organe. Si l'on remarque que ces rameaux terminaux émanent tous d'un très petit nombre de fibres myélinisées, on est amené à attribuer, à chacune de ces fibres, une aire de distribution considérable.

En ce qui concerne la signification fonctionnelle de cette innervation, l'extraordinaire abondance des rameaux terminaux, l'uniformité de leur distribution à la surface et à l'intérieur des travées musculaires de toute l'oreillette et enfin leur mode jonction avec les fibres musculaires plaident, à première vue, en faveur d'une innervation de type efférent. Ces caractères morphologiques ne permettaient donc pas d'exclure, *a priori*, l'hypothèse pourtant très improbable d'une action motrice de type somatique. Diverses expériences nous ont amené à écarter cette hypothèse. En effet, nous n'avons observé aucune réponse à une excitation par choc unique, excluant en principe la mise en jeu de système inhibiteur à relais ganglionnaire, mais susceptible d'être efficace sur une innervation de type somatique. L'excitation par chocs répétés, en évitant, par injection préalable d'atropine, l'effet inhibiteur dû à l'activité des fibres préganglionnaires parasympathiques — nous rappelons les conclusions de Young relatives à l'absence d'innervation autonome orthosympathique — n'a pas révélé davantage une activité efférente de cette innervation.

En revanche, c'est vers l'hypothèse de la nature afférente de ces fibres que nous ont orienté d'autres expériences. Nous avons constaté l'existence, au niveau des nerfs cardiaques, de groupements de potentiels d'action, en rapport avec l'activité du cœur et imputables, d'après ce que nous avons pu conclure des résultats d'expériences de dissociation par compression, aux fibres myélinisées du plus grand calibre que contiennent ces nerfs, c'est-à-dire aux fibres myélinisées que nous avons décrites précédemment.

Si nous pensons donc pouvoir admettre la nature afférente de cette innervation, il n'en reste pas moins que ses caractères morphologiques et en particulier les rapports avec le tissu musculaire, obligent à lui faire une place tout à fait à part parmi les innervations sensitives décrites jusqu'à présent dans le cœur des Vertébrés. Il reste d'ailleurs à s'assurer que certaines des innervations décrites chez les Mammifères au niveau de l'oreillette et interprétées comme motrices n'appartiennent pas en réalité à ce même type d'innervation.

(1) *Arch. Physiol.*, 8, n° 2, 1881, p. 694.
(2) *Quart. Jour. Microscop. Sc.*, 74, 1931, p. 491.
(3) *Bull. Int. Acad. Sc. Cracovie*, 6, 7, 1939, p. 10.
(4) P. Laurent, *Arch. Zoo. Exper. Gener. Notes*, 89, 1952, p. 2-63.
(5) P. Laurent, *Bull. Muséum Hist. Nat.*, 26, 1954, p. 5-579.

ÉCONOMIE RURALE. — *Influence d'un facteur de croissance du colibacille extrait d'*Aspergillus Flavus *sur le gain de poids et la flore intestinale.* Note (*)

de MM. **Raymond Ferrando**, **Pierre Lallouette**, Mlle **Gisèle Bourderon** et M. **Joseph Froget**, présentée par M. Clément Bressou.

L'utilisation dans l'alimentation de la Souris et du Porc d'un facteur de croissance du Colibacille extrait d'*Aspergillus Flavus* entraîne une augmentation du poids des animaux. On constate parallèlement un plus grand nombre de bactéries coliformes dans leurs fèces.

On a remarqué à plusieurs reprises [1], [2] que l'action favorable sur la courbe pondérale des animaux, des antibiotiques distribués seuls ou en association dans la ration, s'accompagnait du développement des bactéries coliformes des fèces des sujets d'expérience. Il a été signalé également l'action favorable des filtrats de culture d'*Aspergillus Flavus* sur la croissance du Porc [3]. Ceci nous a conduit à étudier, chez la Souris et le Porc, si l'action d'un facteur de croissance du Colibacille extrait d'*Aspergillus Flavus* était du même ordre.

Nous avons utilisé des lots de six souriceaux âgés de trois semaines pesant en moyenne 10 g et recevant avec des carottes le régime suivant distribué sous forme de biscuits :

Blé	65 %
Cretons	20
Poudre de foie	2
Farine de luzerne	2
Lin	7
Levure de bière	3
Carbonate de calcium	0,5
Sel marin	0,5

Le facteur de croissance est administré dans l'eau de boisson à la dose de 10 mg par animal et par jour.

Le tableau I résume les résultats obtenus.

TABLEAU I.

Lot recevant le régime de base.		Lot recevant le régime de base + facteur de croissance.	
Gain de poids moyen en 27 jours	Nombre de colonies (*).	Gain de poids moyen en 27 jours.	Nombre de colonies (*).
12,5	2 { +8 ; —0 }	15,5	55 { +170 ; — 3 }

(*) 1 mg de fèces dans 1 cm³ dilué au 1/100e. Culture en milieu SS. Moyenne des différents contrôles effectués

Nous avons, d'autre part, utilisé un groupe de six porcs, recevant la ration suivante :

Orge	51 %
Avoine	10
Recoupette	20
Farine de luzerne	5
Tourteaux d'arachide	5
Farine de poisson	5
Mélange minéral	4

L'adjonction du facteur de croissance au régime a été effectuée après un mois d'observation, pendant une période de 8 jours, à la dose de 200 mg par animal et par jour. Le gain de poids et le devenir de la flore des fèces sont étudiés chaque semaine avant, pendant et après la période au cours de laquelle on ajoute le facteur au régime de base.

Le tableau II résume les résultats obtenus.

TABLEAU II.

	Période antérieure (28 jours).		Période d'adjonction du facteur au régime (8 jours).		Période postérieure (8 jours).	
N° des sujets.	Gain hebd. moyen (K) (4 semaines).	Colonies de colibacilles (*).	Gain hebd. (K).	Colonies de colibacilles (*).	Gain hebd. (K).	Colonies de colibacilles (*).
1....	5 (+6,5 −3,5)	10 (+14 −5)	8	73	2,5	8
2....	3,2 (+3,7 −2,5)	22 (+75 −4)	5,9	36	2,6	2
3....	4,5 (+6,1 −2,7)	7 (+20 −0)	8,3	135	7	40
4....	3,3 (+4,7 −1,7)	4 (+13 −0)	7	40	4,2	10
5....	4,8 (+5,4 −3,9)	9 (+30 −0)	2	42	6,5	13
6....	2,4 (+2,9 −2)	12 (+34 −1)	6,1	140	1,2	50

(*) 1 mg de fèces dans 1 cm³ dilué au 1/100ᵉ. Culture en milieu SS.

Aussi bien chez le Souriceau que chez le Porc, l'administration du facteur de croissance extrait d'*Aspergillus Flavus* entraîne une augmentation du gain de poids s'accompagnant de celle du nombre des colibacilles dans les fèces. La seule exception est celle du porc n° 5 chez qui on note un décalage d'une semaine dans la réponse à l'augmentation du poids vif. Ces deux actions parallèles du facteur de croissance peuvent s'interpréter de deux

façons. Le facteur agirait directement, à la fois sur l'animal et sur le colibacille. Le facteur agirait sur l'animal par l'intermédiaire du colibacille. Dans ce dernier cas, il reste à déterminer la ou les natures du ou des rôles du colibacille dans cette activité.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) R. FERRANDO, P. GORET, L. JOUBERT et J. SALIN, *Recueil Méd. Vétérinaire*, 129, 1953, p. 998.

(2) M. M. HAUSER, G. M. ANDERSON, W. F. PETTER et S. J. SLINGER, *Poultry-Science*, 35, 1956, p. 27-36.

(3) GRENDEL et MC KIMPSON, *Iowa State Coll. Ames*, *Iowa State Coll. J. Sc.*, 459, 1955, p. 29.

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUIN 1956

(*suite et fin*).

Extraits de *Proceedings of the National Academy of Sciences*. Vol. 15, nº 11, 1929 : *Closed extremals*, by MARSTON MORSE. Vol. 16, nº 3, 1930 : *The problems of Lagrange and Mayer under general end conditions*, by MARSTON MORSE. Vol. 16, nº 11, 1930 : *The critical points of a function of n variables*, by MARSTON MORSE. Vol. 17, nº 5, 1931 : *The order of vanishing of the déterminant of a conjugate base*, by MARSTON MORSE. Vol. 18, nº 12, 1932 : *A Characterization of fiels in the calculus of variations*, by MARSTON MORSE, S. B. LITTAUER. Vol. 20, nº 1, 1934 : *Does instability imply transitivity?*, by MARSTON MORSE. Vol. 20, nº 5, 1934 : *On certain invariants of closed extremals*, by MARSTON MORSE, EVERETT PITCHER. Vol. 21, nº 11, 1935 : *Three theorems on the envelope of extremals*, by MARSTON MORSE. Vol. 21, nº 5, 1935 : *Abstract critical sets*, by MARSTON MORSE, GEORGE B. VAN SCHAACK. Vol. 21, nº 6, 1935 : *Generalized concavity theorems*, by MARSTON MORSE. Vol. 24, nº 8, 1938 : *Functional topology and Abstract variational theory*, by MARSTON MORSE. Vol. 25, nº 3, 1939 : *On the existence of minimal surfaces of general critical types*, by MARSTON MORSE, C. TOMPKINS. Vol. 26, nº 12, 1940 : *Unstable minimal surfaces of higher topological types*, by MARSTON MORSE, C. B. TOMPKINS. Vol. 31, nº 9, 1945 : *Topological methoas in the theory of functions of a single complex variable. I. Deformation types of locally simple plane curves*, by MARSTON MORSE, MAURICE HEINS. Vol. 35,

nº 3, 1949 : *Integral representations of bilinear functionals*, by MARSTON MORSE, WILLIAM TRANSUE. Vol. 35, nº 7, 1949 : *The Fréchet variation and the convergence of multiple Fourier series*, by MARSTON MORSE, WILLIAM TRANSUE, Vol. 38, nº 3, 1952 : *Homology relations on regular orientable manifolds*, by MARSTON MORSE. Vol. 39, nº 12, 1953 : *Conjugate nets, conformal structure, and interior transformations on open Riemann surfaces*, by JAMES JENKINS, MARSTON MORSE; 18 fasc. 26 cm.

Extraits de *Annals of Mathematics*. Vol. 32, nº 3, 1931 : *Sufficient conditions in the problem of Lagrange with fixed end Points*, by MARSTON MORSE. Vol. 38, nº 2, 1937 : *Functional topology and abstract variational theory*, by MARSTON MORSE. Vol. 41, nº 2, 1940 : *Rank and span in functional topology*, by MARSTON MORSE. Vol. 42, nº 1, 1941 : *Corrections to our paper on the existence of minimal surfaces of general critical types*, by MARSTON MORSE, C. TOMPKINS. Vol. 42, nº 1, 1941 : *Corrections to our paper on the existence of minimal surfaces of general critical types* e(*Minimal Surfaces not of minimum type by a new mode of approximation*, by MARSTON MORSE, C. TOMPKINS. Vol. 44, nº 3, 1943 : *The variational theory in the large including the non-regular case-second paper*, by GEORGE EWING, MARSTON MORSE. Vol. 50, nº 4, 1949 : *Functionals* F *bilinear over the product* A + B *of two* P*-normed vector spaces*. I. *The representation of* F, by MARSTON MORSE, WILLIAM TRANSUE. Vol. 58, nº 1, 1953 : *Homotopy and Homology related to the schœnflies problem*, by MARSTON MORSE, EMILIO BAIADA; 8 fasc. 25 cm.

Extraits de *Duke mathematical Journal*. Vol. 2, nº 2, 1936 : *Critical point theory under general Boundary conditions*, by MARSTON MORSE, GEORGE B. VAN SCHAAK. Vol. 4, nº 1, 1938 : *The index theorem in the calculus of variations*, by MARSTON MORSE. Vol. 6, nº 2, 1940 : *The first variation in minimal surface theory*, by MARSTON MORSE. Vol. 8, nº 2, 1941 : *Unstable minimal surfaces of Higher topological structure*, by MARSTON MORSE, C. TOMPKINS. Vol. 11, nº 1, 1944 : *Unending chess, symbolic dynamics and a problem in semigroup*, by MARSTON MORSE, GUSTAV A. HEDLUNG. Vol. 13, nº 1, 1946 : *The topology of pseudo-harmonic functions*, by MARSTON MORSE. Vol. 18, nº 2, 1951 : *A new implication of the Young-pollard convergence criteria for a Fourier series*, by MARSTON MORSE, WILLIAM TRANSUE; 7 fasc. 25,5 cm.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 AOUT 1956.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Louis Hackspill** signale à l'Académie la présence de M[lle] **Ellen Gleditsch**, Professeur à la Faculté des sciences d'Oslo. M. le Président souhaite la bienvenue à celle-ci et l'invite à prendre part à la séance.

TOXICOLOGIE. — *Sur la toxicité à long terme, dite toxicité chronique.* Note (*) de MM. **René Fabre** et **René Truhaut**.

Lorsqu'on parle de la toxicité d'une substance, on se borne, le plus souvent, à envisager les effets plus ou moins rapides que provoque sa pénétration dans l'organisme à une dose relativement élevée absorbée en une ou plusieurs fois très rapprochées. Parmi ces effets, le plus grave est évidemment la mort et c'est pourquoi on exprime le plus souvent la toxicité par la dose susceptible de provoquer la mort de 50 % des animaux en expérience, dite dose léthale 50 ou DL_{50}. En réalité, les effets toxiques ne résultent pas seulement de l'absorption, en un court espace de temps, de doses relativement fortes, mais aussi très souvent de l'absorption de doses même très minimes, en tout cas beaucoup trop faibles pour entraîner des effets de toxicité aiguë, mais dont la répétition finit par provoquer des intoxications beaucoup plus insidieuses, parce qu'apparaissant en général sans aucun signe d'alarme. Tel est le cas, en particulier, des poisons dits cumulatifs, retenus dans l'organisme à la faveur d'affinités de nature physique (solubilité dans les lipides beaucoup plus élevée que dans les liquides aqueux, adsorption, etc.) ou chimique (fixation sur tel ou tel constituant cellulaire) ou encore par suite de leur action nocive sur le filtre rénal qui entrave leur élimination (métaux lourds).

L'absorption de ces petites doses, qui, si elles s'éliminaient normalement, serait sans conséquences aisément discernables, provoque, au bout

d'un certain temps, des symptômes pathologiques. On donne en général à ces formes d'intoxications le nom d'intoxications chroniques. C'est, à notre avis, une mauvaise dénomination, car il n'est pas impossible qu'une lésion irréversible et par conséquent chronique puisse être la conséquence d'un phénomène initial de toxicité aiguë. C'est pourquoi nous préférons parler de toxicité à long terme.

Un exemple significatif est fourni par les dérivés fluorés. Si nous considérons le fluorure de sodium, alors qu'une dose dépassant largement le gramme est nécessaire pour provoquer chez l'Homme une intoxication aiguë grave, il suffit, lorsqu'elles sont répétées, de doses journalières de quelques centigrammes pour provoquer une intoxication chronique, dite « fluorose », caractérisée par des lésions dentaires et osseuses et des phénomènes sévères de cachexie. C'est la raison pour laquelle la concentration d'ion fluor dans les eaux d'alimentation ne doit pas atteindre 1,5 mg/l.

Nous citerons également l'exemple de l'insectiside DDT (dichlorodiphényltrichloréthane), dont la DL_{50} *per os* chez le Rat se situe aux environs de 250 mg/kg. Or, l'administration au même animal, pendant 7 ou 8 mois, d'un régime renfermant seulement 5 mg/kg de l'insecticide, soit une absorption journalière ne dépassant pas 0,1 mg, provoque, d'après J. Glassman et R. F. Buchan ([1]) et aussi E. Laug et coll. ([2]), l'apparition de lésions hépatiques. De même P. Kastli ([3]) a observé une inhibition nette de la croissance et des accidents nerveux graves chez des veaux allaités par des vaches nourries avec des fourrages souillés de petites quantités de DDT. Il faut bien souligner que, le plus souvent, il n'existe pas de relation prévisible entre la toxicité aiguë et la toxicité à long terme. Un exemple très significatif est celui des isomères de l'hexachlorocyclohexane. Si, en effet, du point de vue toxicité aiguë, l'isomère γ (lindane) est de beaucoup le plus toxique (DL_{50} *per os* chez le Rat de l'ordre de 125 mg/kg), c'est en revanche l'isomère β qui tient de loin la tête du point de vue toxicité à long terme ([4]) par suite de sa rétention dans le rein, le cerveau, le foie et les réserves lipidiques. Alors qu'il est pratiquement impossible de tuer un Rat en lui administrant une dose unique de cet isomère (DL_{50} de l'ordre de 6 000 mg/kg), il suffit de soumettre pendant 8 à 9 mois le même animal à un régime n'en renfermant que 10 mg/kg pour provoquer une intoxication grave caractérisée, entre autres, par une atteinte sévère du foie (dégénérescence graisseuse, foyers de nécrose, altérations cytologiques diverses, etc.).

Les substances douées d'action cancérigène apparaissent encore plus dangereuses. D'après les résultats obtenus par H. Druckrey et K. Kupfmuller ([5]) chez le Rat avec le *p*-diméthylaminoazobenzène, colorant azoïque producteur d'hépatomes, autrefois employé pour la coloration des margarines, il semble qu'il faille admettre cette notion, *a priori* paradoxale,

que les effets de chaque dose isolée s'ajoutent sans aucune perte pendant toute la vie des animaux d'expérience, quel que soit le jeu des éliminations. Il y aurait sommation totale d'effets absolument irréversibles.

Les substances cancérigènes occuperaient ainsi une place à part parmi les agents de toxicité à long terme, car, dans leur cas, on ne pourrait fixer de doses seuil, puisque, du fait de la persistance de l'effet après élimination du produit, aucune dose, si minime soit-elle, ne serait sans danger.

Il faut enfin envisager la possibilité d'effets cumulatifs à travers plusieurs générations. C'est la raison pour laquelle dans les essais de toxicité à long terme, il nous paraît souhaitable, au moins dans le cas des espèces à vie courte (Rat, Souris, etc.) de prolonger l'expérimentation sur trois générations d'animaux.

Il nous a semblé utile de rassembler ces quelques notions dans une courte Note, car, parmi les caractéristiques de notre époque, l'une des plus marquantes est sans conteste l'importance croissante des applications de la chimie dans les divers domaines de l'activité humaine.

A cet égard, une attention toute particulière doit être accordée à deux facteurs auxquels l'Homme est fatalement soumis dès sa naissance et dont l'action se continue pendant toute la vie : l'air et l'alimentation.

— L'air, qui constitue l'aliment le plus fondamental, est, dans les cités industrielles, de plus en plus pollué, non seulement par les fumées d'usines, mais encore par les gaz d'échappement des moteurs à explosion dont le nombre va croissant.

— Quant aux aliments proprement dits, non seulement on leur ajoute intentionnellement de multiples substances dans des buts divers, mais encore, ils sont souvent souillés avant la récolte, du fait en particulier de l'utilisation sans cesse accrue de produits toxiques dans la lutte contre les parasites et les ravageurs de nos cultures.

Ainsi se trouvent posés des problèmes d'hygiène urbaine, d'hygiène industrielle et d'hygiène alimentaire dont l'étude exige, à notre avis, en première ligne, l'examen des effets particulièrement insidieux et trop souvent minimisés de toxicité à long terme.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) *Occup. Med.*, 5, 1948, p. 536-560.

(2) E. Laug, A. A. Nelson, O. G. Fitzhugh et F. M. Kunze, *J. Pharmacol.*, 98, 1950, p. 268.

(3) *Fédération Internationale de Laiterie*, Rapp. 3, 1955.

(4) Report to the Council on Pharmacy and Chemistry. *From the Committee on pesticides*. (*J. Amer. Med. Assoc.*, 147, 1951, p. 571-574.)

(5) *Z. Naturfors.*, 3*b*, 1948, p. 254; *cf.* également. *Dosis und Wirkung*, Cantor, Aulendorf, 1949.

GÉOLOGIE. — *Deuxième série de mesures d'âge de galènes de Madagascar.* Note (*) de MM. **Henri Besairie**, **Peter Eberhardt**, **Friedrich Georg Houtermans** et **Peter Signer**.

Les cinq échantillons étudiés ont les âges conventionnels suivants :

1. Galène d'Ankitokazo (district d'Ambilobe) : 330 ± 50 millions d'années. L'échantillon provient du filon de quartz à galène qui renferme aussi de l'or à bas titre (*electrum*) et qui recoupe les couches permo-triasiques à Poissons et Ammonites du Trias inférieur (Gyronitien). Ce filon fait partie du système filonien aurifère de l'Andavakoera.

2. Galène de Migioky (district d'Ambanja) : 390 ± 60 millions d'années. L'échantillon provient d'un filon quartzeux à barytine qui recoupe les schistes cristallins du système du Vohibory, dans la vallée du moyen Sambirano auprès de la source thermale de Migioky. Ce filon est à rattacher au système filonien de l'Andavakoera.

3. Galène d'Ambatomitsangana (district de Tsaratanana) : 1890±50 millions d'années. L'échantillon provient d'un filon de quartz aurifère situé à 4 km au Sud de Tsaratanana qui recoupe le groupe de Maevatanana rattaché au système du Vohibory.

4. Galène d'Ankisatra (district de Tsaratanana) : 1850 ± 50 millions d'années. L'échantillon provient d'un filon de quartz situé à 2,800 km au Sud-Sud-Est de Besakay dans les mêmes conditions géologiques.

5. Galène d'Andrambo (district de Nosy Varika) : 2140 ± 70 millions d'années. L'échantillon provient du gisement de quartz aurifère d'Andrambo-Maroantovo interstratifié dans une série gneissique à amphibolites et talcschistes rattachée au système du Vohibory.

Le résultat des mesures, effectué au spectromètre de masse, est indiqué dans le tableau ci-dessous :

N°.	$\frac{Pb^{208}}{Pb^{206}}$ × 100.	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{206}}$ × 100.	$\frac{Pb^{204}}{Pb^{206}}$ × 100.	$\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}}$	Age conventionnel.	$\frac{U^{238}}{Pb^{204}}$ Aujourd'hui.	$\frac{Th^{232}}{U^{238}}$ Aujourd'hui.
1.....	210,85 ±0,4	85,5 ±0,15	5,420 ±0,02	18,45	15,77	38,90	330 ±50	9,58	4,34
2.....	211,95 ±0,4	85,95 ±0,2	5,460 ±0,015	18,32	15,74	38,82	390 ±60	9,54	4,38
3.....	229,65 ±0,5	97,9 ±0,15	6,235 ±0,02	16,04	15,70	36,83	1890 ±50	10,09	5,01
4.....	231,25 ±0,4	97,25 ±0,15	6,130 ±0,015	16,31	15,86	37,72	1850 ±50	10,35	5,36
5.....	239,6 ±0,5	100,95 ±0,2	6,745 ±0,03	14,83	14,97	35,52	2140 ±70	8,95	5,14

Dans les trois premières colonnes sont portées les teneurs isotopiques par rapport au $Pb^{206} = 100$, résultant directement des mesures. Les erreurs indiquées sont la triple valeur de l'erreur standard statistique d'une série de huit à dix mesures. Dans les trois cas il a été mesuré à part les ions Pb^+ et PbS^+. L'âge conventionnel a été déterminé au moyen des « Bern Graphs ». Les deux dernières colonnes donnent les valeurs aujourd'hui pour les substances primaires de chaque galène qui peuvent également être calculées par les rapports isotopiques du plomb contenu dans ces minerais.

L'âge conventionnel de la galène d'Ankitokazo est manifestement trop ancien car le minerai se trouve dans un filon recoupant l'Eotrias inférieur. Il en est vraisemblablement de même pour la galène de Migioky.

Les âges conventionnels des galènes d'Ambatomitsangana et d'Ankisatra montrent une bonne concordance qui s'accorde raisonnablement avec l'âge donné antérieurement de 1750 ± 70 MA pour la galène de Besakay (1) située dans la même région et dans les mêmes conditions géologiques. La moyenne des trois mesures se place vers 1830 MA.

La limite supérieure du système du Vohibory doit néanmoins être descendue plus bas en s'appuyant sur la galène d'Andrambo, issue de veines quartzeuses interstratifiées dans ce système. Le système du Vohibory appartient donc au vieux Précambrien et l'on peut, à Madagascar, parler d'un grand intervalle éparchéen qui se poursuit jusqu'au dépôt de la série des cipolins.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) H. Besairie, P. Eberhard, F. G. Houtermans et P. Signer, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 317.

M. **Charles Dufraisse** adresse à l'Académie le Rapport annuel du **Comité National de la Chimie**, dont il est le Président.

CORRESPONDANCE.

L'**Académie de Médecine de Turin** annonce l'ouverture d'un concours pour l'attribution du **2e Prix international Saint-Vincent** pour la Science médicale, de 10 000 000 de lires, et invite l'Académie à lui communiquer les propositions qu'elle jugerait bon de lui faire.

L'Académie est informée du **IVe Congrès international des Communications** qui aura lieu à Gênes, du 7 au 12 octobre 1956.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de la Découverte*. Série D, n° 43.

2° Ciba Foundation Symposium : *Porphyrin biosynthesis and metabolism. — Extrasensory perception. — Histamine.*

4° Id. *Colloquia on Ageing*. Volume 2 : *Ageing in transient tissues. — Colloquia on Endocrinology*. Volume 9 : *Internal Secretions of the Pancreas.*

5° VICTOR THÉBAULT. *Sur la droite de Simson*, in *Mathesis*.

6° Institut des Parcs nationaux du Congo belge. *Exploration du Parc national Albert. Mission G. F. De Witte* 1933-1935 : Fascicules 85 et 86. — *Exploration du Parc national de la Garamba. Mission H. De Saeger, en collaboration avec P. Baert, G. Demoulin, I. Denisoff, J. Martin, M. Micha, A. Noirfalise, P. Schœmaker, G. Troupin et J. Verschuren* (1949-1952). Fascicules 3 et 4.

7° Id. *Les buffles du Congo belge*, par PAUL DALIMIER.

8° H. DE SAEGER. *Le Parc National Albert. La Plaine*. Extrait de *Parcs Nationaux*.

9° G. E. VILLAR. *Energia atomica para la paz*. Extrait de la *Revista de ingeniera* (Montevideo).

10° Académie des sciences de l'Ukraine. *Oukraïnskiï fizitchniï Journal*. Tome I, n° 1. — *Dopovidi*. Tomes 1, 2, 3. — *Avtomatitcheskaia svarka*. Tomes 1,2, 3. — *Avtomatika*. Tomes 1, 2.

Il signale également plusieurs fascicules polycopiés :

1° Faculté des sciences de Paris. Séminaire Albert Châtelet et Paul Dubreil. 7e année : 1953-1954. *Algèbre et théorie des nombres. — Partie complémentaire : demi-groupes*. 2e tirage.

2° École Normale supérieure. Séminaire Henri Cartan. 2e année : 1949-1950. *Espaces fibrés et homotopie*. 2e édition.

3° Documentation mathématique. Textes publiés sous la direction de PAUL BELGODÈRE. Fascicule 3 = 33 : *Liste des membres de la Société mathématique de France à la date du* 30 *juin* 1956. — Fascicule 5 = 35 : *Listes d'envoi des échanges du Bulletin de la Société mathématique de France, des Annales de l'Institut Henri Poincaré et des Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure.*

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Points accessibles et corps de nombres complexes.* Note de M. ISAAC KAPUANO, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Sur la famille Φ des ensembles plans gerbés sur tout continu et non de Denjoy. Points accessibles, représentation géométrique de corps de nombres complexes. Condition nécessaire et suffisante pour qu'un continu contienne un ensemble de la famille Φ. Propriété métrique des continus héréditairement indécomposables.

Cette Note fait suite à quatre autres désignées par $\mathcal{N}_1$, $\mathcal{N}_2$, $\mathcal{N}_3$, $\mathcal{N}_4$ dans

l'ordre de leur publication [1]. Un point p d'un continu plan K est dit *accessible* s'il existe dans le plan de K un arc simple σ tel que $\sigma . \mathrm{K} = \{p\}$.

Définition 1. — Soit K un continu situé dans un plan π et p un point inaccessible de K jouissant de la propriété suivante : $\varepsilon > 0$ étant arbitraire, il existe un voisinage $v \subset \pi$ contenant p, de diamètre inférieur à ε et tel que $\mathcal{C}_p$ étant la composante connexe de p dans $v.\mathrm{K}$, l'ensemble $v - \mathcal{C}_p$ soit constitué d'un nombre fini $n = n(p, \varepsilon)$ de composantes connexes. On dit alors que p est *régulièrement inaccessible*.

Les lemmes 1 à 3 suivants conduisent à la proposition I.

1. *Soit* K *un continu situé dans un plan* π *et* p *un point régulièrement inaccessible de* K. *Il existe un continu* K_p *constitué de points inaccessibles de* K *et tel que* $p \in \mathrm{K}_p$.

Supposons en effet que K_p n'existe pas. De ce que p est régulièrement inaccessible on déduit : Pour tout entier naturel n il existe un voisinage v_n contenant p, de diamètre ε_n tendant vers zéro et un domaine ouvert $\mathrm{D}_n \subset v_n$ disjoint de K et tel qu'à tout D_n corresponde un entier k tendant vers l'infini avec n et un domaine ouvert $\mathrm{D}'_n \subset v_k$ également disjoint de K, en sorte que $\mathrm{D}_n + \mathrm{D}'_n$ soit connexe et croissant. p serait donc accessible.

2. *Soit* K *un continu caténal* ($\mathcal{N}_1$ *déf.* 2) *plan. Tout point non accessible de* K *est régulièrement inaccessible. Plus précisément et avec les notations de la définition* 1 *on peut avoir* $n \leq 2$, *indépendamment de* p *et de* ε.

C'est une conséquence de la remarque 1 de la Note $\mathcal{N}_4$.

3. *Soit* K *un continu caténal plan,* A *l'ensemble des point accessibles de* K *et* v *un voisinage joint à* K. *Alors* $\mathrm{A}.v$ *est contenu dans un ensemble* E *qui est réunion d'un* F_σ *dépourvu de continu et de composantes connexes de* $\mathrm{K}.v$ *constituant une famille au plus dénombrable*

Supposons K engendré par une famille régulière ($\mathcal{N}_4$ déf. 1) $\Gamma = \{\Gamma_n\}$ de chaînes avec $\Gamma_n = \{\mathrm{C}_n^k\}$, la frontière φ_n^k de tout C_n^k étant une courbe de Jordan. Puisque $\mathrm{K}.v$ est réunion dénombrable d'ensembles $\mathrm{K}.\mathrm{C}_n^k$, il suffit de prouver la proposition 3 dans le cas où v est un C_n^k. Désignons par $\mathrm{K}_{n\nu}^k$ la composante connexe générique de $\mathrm{K}.\mathrm{C}_n^k$ et soit $\{\varepsilon_r\}$ une suite de nombres $\varepsilon_r > 0$ tendant vers zéro. La réunion de tous les $\overline{\mathrm{K}}_{n\nu}^k$ de diamètre $\geq \varepsilon_r$ coupe φ_n^k suivant un ensemble fermé P_{nr}^k. Puisque Γ est régulière, les deux cas suivants sont seuls possibles :

Premier cas. — $\overline{\mathrm{K}}_{n\nu}^k . \varphi_n^k$ est constitué par *deux points.* Si alors $\mathrm{K}_{n\nu}^k . \mathrm{A} \neq \emptyset$, chacun de ces deux points est accessible sur K par un arc de φ_n^k. De tels $\mathrm{K}_{n\nu}^k$ sont dénombrables.

Deuxième cas. — $\overline{\mathrm{K}}_{n\nu}^k . \varphi_n^k$ est constitué d'*un seul point* $p_{n\nu}^k$. Si $\mathrm{K}_{n\nu}^k . \mathrm{A} \neq \emptyset$ et si $p_{n\nu}^k$ n'est pas accessible sur K à l'aide d'un arc de φ_n^k, alors $\mathrm{K}_{n\nu}^k$ contient au plus un point accessible $\pi_{n\nu}^k$ et il existe un domaine ouvert connexe $\mathcal{O}_{n\nu}^k$ joint à φ_n^k et tel que $\overline{\mathcal{O}}_{n\nu}^k . \mathrm{K} = \{\pi_{n\nu}^k\}$. Les points tels que $\pi_{n\nu}^k$ sont donc contenus dans un ensemble fermé $\gamma_n^k \subset \mathrm{A}$ totalement discontinu.

I. *Soit* K *un continu caténal héréditairement indécomposable plan et* A *l'ensemble des points accessibles de* K. *Alors* A *est un* $F_{\sigma\delta}$ *gerbé sur tout continu et connexe.*

D'après $\mathfrak{N}_4$, remarque 1, K peut être engendré par une famille $\Gamma=\{\Gamma_n\}$ régulière de chaînes $\Gamma_n=\{C_n^k\}$. Cela étant : α — Soit E_n^k ce que devient l'ensemble E du lemme 3 quand on remplace v par C_n^k. Du lemme 3 suit que $A\subset\mathcal{E}=\prod_k\sum_n E_n^k$ où E_n^k est un F_σ dont le diamètre tend vers zéro avec $1/k$. Je dis que $A=\mathcal{E}$. Supposons en effet qu'il existe un point $p\in\mathcal{E}-A$. Alors, en vertu des propositions 1 et 2, il existe un continu K_p contenant p et constitué de points inaccessibles de K. Soit ε_p le diamètre de K_p. Il existe un k' tel que pour $k>k'$ le diamètre de tout E_n^k sera inférieur à ε_p et donc $p\notin E_n^k$, contrairement à l'hypothèse. β — Soit λ un continu séparant K et soient $C_n^{k_r}$ les maillons de Γ_n tels que $\lambda . C_n^{k_r}. K\neq\emptyset$. Soit $E_n'^{k_r}$ la réunion de toutes les composantes connexes de $E_n^{k_r}$ (dans $C_n^{k_r}$) jointes à λ. Alors $A'=\lambda\prod_{k_r}\sum_n E_n'^{k_r}\neq\emptyset$. On montre comme dans α, que $A'\subset A$. Dès lors A est bien un $F_{\sigma\delta}$ gerbé sur tout continu et connexe.

II. *Il existe des ensembles boréliens plans connexes* $\mathcal{R}_4$ *et* $\mathcal{R}_5$ *effectivement de classe* 4 *et* 5 *et représentant des corps de nombres complexes.* — Soit K un continu caténal héréditairement indécomposable situé dans un plan complexe π et A l'ensemble des points accessibles de K. Désignons par $\tilde{A}$ l'ensemble des nombres complexes dont les affixes sont des points de A. Soit $\tilde{\mathcal{R}}$ le plus petit corps contenant $\tilde{A}$. Si $\tilde{\mathcal{R}}$ ne contient pas le corps réel, alors la représentation géométrique $\mathcal{R}_4$ de $\tilde{\mathcal{R}}$, satisfait à l'énoncé. En cas contraire on profite du fait que les composantes connexes contenant des continus de E_x^k sont dénombrables, pour se ramener au cas précédent à l'aide de déformations homéomorphes de K. (Pour la suite de la démonstration et pour $\mathcal{R}_5$ *cf.* $\mathfrak{N}_1$ démonstration de la propriété I.)

Définition 2. — Soit χ la famille de tous les continus plans C tels que si $C'\subset C$ est un continu, C' soit dense sur C. On dit qu'un ensemble plan A *jouit de la propriété* $\mathcal{L}'$ s'il est joint à tout continu du plan et possède en commun une infinité dénombrable de points avec tout continu $C\in\chi$. On montre (*cf.* $\mathfrak{N}_3$, prop. II) :

III. *Tout ensemble jouissant de la propriété* $\mathcal{L}'$ *est inexhaustible sur tout continu héréditairement indécomposable.*

IV. *Il existe un ensemble connexe* $\mathcal{R}$ *représentant un corps de nombres complexes et jouissant de la propriété* $\mathcal{L}'$ (2).

V. *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un continu plan* K *contienne un ensemble* E *gerbé sur tout continu et non de Denjoy est que* K *contienne un continu héréditairement indécomposable.*

La condition est *suffisante :* cela a déjà été démontré ($\mathfrak{N}_1$ lemmes 1 et 2

et $\mathfrak{N}_3$ prop. III) pour le cas où K est caténal, mais la démonstration se généralise aisément à tous les continus plans héréditairement indécomposables. La condition est *nécessaire :* soit K_1 un continu plan héréditairement indécomposable et supposons par impossible qu'il existe un continu K_2 ne contenant aucun continu héréditairement indécomposable mais contenant un ensemble E_2 qui est un $F_{\sigma\delta}$ gerbé sur tout continu et non de Denjoy. $E_1 \subset K_1$ étant également un $F_{\sigma\delta}$ gerbé sur tout continu et non de Denjoy, on peut admettre (en supposant effectuée une homéomorphie convenable) que la représentation géométrique $\mathcal{R}$ du plus petit corps sur les nombres complexes d'affixes dans $E_1 + E_2$ soit de mesure nulle. Avec $i = 1$ ou 2, on a $E_i = \prod_k \sum_n e_{in}^k$ où les e_{in}^k sont parfaits et presque tous les $\sum_n e_{in}^k$ *contiennent des continus*. Les ensembles $\mathcal{F} = \prod_\nu \sum_n f_u^\nu$ (f^ν fermés) non de Denjoy contenus dans $\mathcal{R}$ ne sauraient dès lors être effectivement de classe 3 : en effet les f_u^ν contenant des domaines plans, la condition de non-densité de chacun des $f_u^{\nu+1}$ par rapport à tout f_t^ν qui le contient n'est pas satisfaite. Donc $\mathcal{R}$ contient un F_σ non de Denjoy ce qui est incompatible avec le fait que $\mathcal{R}$ ne contient pas de continu. Or si E satisfait à l'énoncé, il existe un ensemble E' qui est un $F_{\sigma\delta}$ gerbé sur tout continu et tel que $E \subset E' \subset K$.

VI. *Soient* $K_i (i = 1$ ou $2)$ *deux continus plans héréditairement indécomposables. Il existe deux continus* $K_i' \subset K_i$ *qui peuvent être mis en coïncidence par translation de l'un sur l'autre.*

Pour qu'en effet le raisonnement par l'absurde de la proposition V puisse être écarté les ensembles $\sum_u f_u^\nu$ pour ν suffisamment grand ne doivent pas contenir des domaines.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2193 et **242**, 1956, p. 978, 1833 et 2614.

(2) On le prouve par une généralisation aisée de la démonstration de l'existence du corps K construit par nous in *Rev. de la Fac. des Sc. d'Istanbul*, **11**, 1946, p. 35.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Propriétés des fonctions réelles sur des réseaux continus de « para-voisinages »*. Note (*) de M. **Alexandre Froda**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Cette Note poursuit l'étude, commencée dans une Note précédente, des propriétés vérifiées « à distance » dans un espace euclidien. Définition des para-voisinages d'un point dans un ensemble. Métrique de leur famille supposée continue. Structure d'une telle famille. La distribution de certaines propriétés à distance des fonctions de point « générales » a lieu sur des ensembles « relativement denses » dans l'espace.

1. Soient E un ensemble donné de points de l'espace euclidien $\mathcal{E}^{(n)}$ à $n > 1$

dimensions, $\rho > 0$ une constante donnée. On désigne par $\mathcal{F} \equiv \mathcal{F}(\rho, E)$ la famille des *para-voisinages* $\mathcal{J} \equiv \mathcal{J}(\mathcal{X})$, attachés univoquement aux $\mathcal{X} \in E$, les ensembles $\mathcal{J}$ satisfaisant par définition aux postulats (i), (ii), (iii), de ma Note précédente ([1]). Si E est dense en $\mathcal{E}^{(n)}$ et tel que pour tout

$$(1) \qquad \mathcal{X} \in E \rightarrow \mathcal{J}(\mathcal{X}) \subset E,$$

on dit que $\mathcal{F}$ est un *réseau* de E (en particulier, $E = \mathcal{E}^{(n)}$).

L'espace $\mathcal{F}$ est métrisé par la *distance* d_p de Pompeiu, définie par

$$\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2 \in \mathcal{F} \rightarrow d_P(\mathcal{J}_1, \mathcal{J}_2) = \sup \left\{ \sup_{P_1 \in \mathcal{Y}_1} \inf_{P_2 \in \mathcal{Y}_2} d(P_1, P_2), \ \sup_{P_1 \in \mathcal{Y}_2} \inf_{P_2 \in \mathcal{Y}_1} d(P_1, P_2) \right\}.$$

Pour $\mathcal{J}_s^\star \mathcal{J}_s^\star$, $s = 1, 2, \ldots$, les $\mathcal{J}_s^\star$ *convergent* vers $\mathcal{J}^\star$, par définition si $\lim_s d_P(\mathcal{J}_s^\star, \mathcal{J}) = 0$. On dit que $\mathcal{F}$ est *continu*, si

$$(2) \qquad \mathcal{X}^\star, \mathcal{X}_s^\star \in E, \ (s = 1, 2, \ldots), \ \mathcal{F}(\mathcal{X}^\star), \ \mathcal{J}(\mathcal{X}_s^\star) \in \mathcal{F}, \ \mathcal{X}^\star = \lim_s \mathcal{X}_s^\star \rightarrow \mathcal{J}(\mathcal{X}^\star) = \lim_s \mathcal{J}(\mathcal{X}_s^\star).$$

2. Si $\mathcal{F}$ est un réseau de E, en posant (par des choix arbitraires successifs)

$$(3) \qquad \mathcal{X}_0 \in E, \quad \mathcal{X}_1 \in \mathcal{J}(\mathcal{X}_0), \quad \mathcal{X}_2 \in \mathcal{J}(\mathcal{X}_1), \quad \ldots, \quad \mathcal{X}_s \in \mathcal{J}(\mathcal{X}_{s-1}), \quad \ldots,$$

$$(4) \qquad \mathcal{J}_s \equiv \mathcal{J}_s(\mathcal{X}_0) \equiv \mathcal{J}(\mathcal{X}_{s-1}) \qquad (s = 1, 2, \ldots);$$

on dit que $\mathcal{J}_s$ est un *para-voisinage d'ordre s de* $\mathcal{X}_0$.

I. Lemme. — *Si le réseau* $\mathcal{F}$ *est continu, il existe pour tout* $\mathcal{X}_0 \in E$ *et tout* $\mathcal{X}_1 \in \mathcal{J}_1$ *au moins un* $\mathcal{X}_2 \in \mathcal{J}(\mathcal{X}_1)$, *para-voisinage d'ordre* 3 *de* $\mathcal{X}_0$, *tel que*

$$(5) \qquad \mathcal{X}_0 \in E \rightarrow \mathcal{X}_0 \in \mathcal{J}_3 \equiv \mathcal{J}(\mathcal{X}_2).$$

Démonstration. — Il suffit de vérifier (I) en $\mathcal{E}$ ([2]), où tout $\mathcal{J}(\mathcal{X})$ est une courbe plane fermée, sans point double. Soient $\mathcal{X}_0$, $\mathcal{X}_1$ fixes, $\mathcal{X}_2$ quelconque en $\mathcal{J}_2 = \mathcal{J}(\mathcal{X}_1)$. On désigne par $\mathcal{J}_1^\star$, $\mathcal{J}_2^\star$, $\mathcal{J}_3^\star$ les ensembles (disjoints) des points $\mathcal{X}_2$, tels que $\mathcal{X}_0$ soit situé, par rapport à la courbe $\mathcal{J}_3 = \mathcal{J}(\mathcal{X}_2)$ à l'intérieur, ou à l'extérieur ou sur $\mathcal{J}_3$ même. Alors (I) s'exprime par $\mathcal{J}_3 \neq 0$. Il suffit donc de réduire à l'absurde l'une des hypothèses équivalentes

$$(6) \qquad \mathcal{J}_2 = \mathcal{J}_1^\star \cup \mathcal{J}_2^\star \rightleftharpoons \mathcal{J}_3^\star = 0.$$

Soit Δ_{12} la droite indéfinie $\mathcal{X}_0 \mathcal{X}_1$; elle définit effectivement les points P_1, P_2 de $\mathcal{J}_2 \cap \Delta_{12}$, tels que $d(\mathcal{X}_0, P_1) < d(\mathcal{X}_0, P_2)$. Du postulat iii(N) appliqué aux $\mathcal{J}_1$, $\mathcal{J}_2$ (4) et de la collinéarité (Γ) des $\mathcal{X}_0$, $\mathcal{X}_1$, P_1, P_2 il résulte

$$(7) \qquad d(\mathcal{X}_0, P_1) \leq \rho, \qquad d(\mathcal{X}_0, P_2) \geq 2\rho.$$

En appliquant (iii) (N) aux $\mathcal{J}(P_1)$, $\mathcal{J}(P_2)$ l'on compare les inégalités respectives à (7) et compte tenu de (Γ) l'on obtient : $\mathcal{X}_0$ est situé à l'intérieur de $\mathcal{J}(P_1)$, resp. à l'extérieur de $\mathcal{J}(P_2)$, car on a aussi $\mathcal{X}_0 \notin \mathcal{J}(P_1)$, $\mathcal{X}_0 \notin \mathcal{J}(P_2)$, en vertu de (6). Ainsi $P_1 \in \mathcal{J}_1^\star$, $P_2 \in \mathcal{J}_2^\star$ et donc

$$\mathcal{J}_1 \neq 0, \qquad \mathcal{J}_2 \neq 0.$$

On en déduit, en posant

$$(8) \qquad \delta(\mathfrak{X}_2) = \frac{1}{2} d[\mathfrak{X}_0, \mathcal{J}(\mathfrak{X}_2)] \rightarrow \delta = \inf_{\mathfrak{X}_2 \in \mathcal{J}_2} \delta(\mathfrak{X}_2) > 0.$$

En effet, si (par absurde) $\delta = 0$, il y aurait des $\mathfrak{X}_2^s \in \mathcal{J}_2$, $s = 1, 2, \ldots$ tendant vers un certain $P_2 \in \mathcal{J}_2$ et, selon (2), $\mathfrak{X}_0 \in \mathcal{J}(\mathfrak{X}_2)$, qui est un des $\mathcal{J}_3$, donc $P_0 \in \mathcal{J}_3^*$, contrairement à (6).

De (6) il résulte l'existence sur $\mathcal{J}_2$ d'un $\mathfrak{X}^* \in \mathcal{J}_1^*$ (resp. $\mathfrak{X}^* \in \mathcal{J}_2^*$), limite de points $\mathfrak{X}_s^* \in \mathcal{J}_2^*$ (resp. $\mathfrak{X}_s^* \in \mathcal{J}_1^*$), $s = 1, 2, \ldots$ et donc, par (2),

$$(9) \qquad \lim_s \mathcal{J}(\mathfrak{X}_s^*) = \mathcal{J}(\mathfrak{X}).$$

L'absurdité de (9) résulte du raisonnement, symétrique en $\mathcal{J}_1^*$, $\mathcal{J}_2^*$, suivant :

Soient Δ^*, resp. Δ_s^*, la demi-droite $\mathfrak{X}^*\mathfrak{X}_0$, resp. $\mathfrak{X}_s^*\mathfrak{X}_0$ et P', resp. P_s'', son intersection avec $\mathcal{J}(\mathfrak{X}^*)$, resp. $\mathcal{J}(\mathfrak{X}_s^*)$. On a, en vertu des $\mathfrak{X}^* \in \mathcal{J}_1^*$, $\mathfrak{X}_s \in \mathcal{J}_2^s$ et de (8),

$$(10) \qquad (a) \quad d(\mathfrak{X}^*, P') > d(\mathfrak{X}^*, P_0) + \delta \qquad (b) \quad d(\mathfrak{X}_s^*, P_s'') < d(\mathfrak{X}_s^*, \mathfrak{X}_0) - \delta.$$

A la limite, Δ_s^* tend vers Δ^*, $\mathcal{J}(\mathfrak{X}_s^*)$ tend vers $\mathcal{J}(\mathfrak{X}^*)$ et l'on a pour les points d'intersection respectifs $\lim P_s'' = P'$. Ainsi (10, *b*) tend, contrairement à (10, *a*), vers

$$d(\mathfrak{X}^*, P') \leqq d(\mathfrak{X}^*, \mathfrak{X}_0) - \alpha.$$

C. Q. F. D.

3. On dit qu'un ensemble $E^* \subset \mathcal{E}^{(n)}$, $n \geqq 1$ *appartient à* $\mathcal{O}_r$ ou est *relativement dense* (²), en $\mathcal{E}^{(n)}$, s'il existe une constante $r > 0$, telle que E^* possède (au moins) un point en chaque sphère fermée $\bar{S}^n(P_0, r)$, où $P_0 \in \mathcal{E}^{(n)}$. On peut préciser, en disant que E^* est *relativement dense* (l) *en* $\mathcal{E}^{(n)}$, si $r > l \rightarrow E^* \in \mathcal{O}_r$.

Reprenons (N) et posons, pour E dense en $\mathcal{E}^{(n)}$ et $f(P)$ finie

$$(11) \qquad \mathcal{J} \equiv \mathcal{J}(\mathfrak{X}) \in \mathcal{F}(\rho_1 E) \equiv \mathcal{F}, \qquad M \equiv M(f, \mathfrak{X}, \mathcal{J}), \qquad m \equiv m(f, \mathfrak{X}, \mathcal{J}).$$

On dit qu'une fonction uniforme $f(P)$ est *bornée* (ρ) *sur* $\mathcal{F}$, lorsque $f(P)$ est bornée sur chaque $\mathcal{J} \in \mathcal{F}$. Soient

$$(12) \qquad \begin{cases} F_1^* = \{\mathfrak{X} \mid f(\mathfrak{X}) \leqq M\}, & F_2^* = \{\mathfrak{X} \mid f(\mathfrak{X}) \geqq m\}, \\ G_1^* = \{\mathfrak{X} \mid f(\mathfrak{X}) < M\}, & G_2^* = \{\mathfrak{X} \mid f(\mathfrak{X}) > m\}. \end{cases}$$

II. *Lorsque* $f(P)$ *est bornée* (ρ) *sur le réseau continu* $\mathcal{F}$, *chacun des ensembles* F_1^*, F_2^* *est relativement dense* (4ρ), *en* $\mathcal{E}^{(n)}$.

En effet, de (1), (I) il résulte que pour tout $\mathfrak{X}_0 \in E$ et tout $\mathfrak{X}_1 \in \mathcal{J}(\mathfrak{X}_0)$, il existe un $\mathfrak{X}_2 \in \mathcal{J}(\mathfrak{X}_1)$, tel que $\mathfrak{X}_0 \in \mathcal{J}(\mathfrak{X}_2)$ et le postulat (i) de (N) implique

$$(13) \quad d(\mathfrak{X}_0, \mathfrak{X}_1) \leqq 2\rho, \qquad d(\mathfrak{X}_1, \mathfrak{X}_2) \leqq 2\rho \rightarrow d(\mathfrak{X}_0, \mathfrak{X}_2) \leqq 4\rho \rightarrow \mathfrak{X}_0, \mathfrak{X}_1, \mathfrak{X}_2 \in \bar{S}^n(\mathfrak{X}_0, 4\rho) \cap E.$$

Si, par absurde, il existait un $\bar{S}^n$, tel que $F_1^* \cap \bar{S}^n(\mathfrak{X}_0, 4\rho) = 0$, l'on aurait en

désignant par cF_1^* le complémentaire de F_1^* en E

(14) $$\mathfrak{T} \in \overline{S}^n(\mathfrak{T}_0, 4\rho) \to \mathfrak{T} \in cF_1^*,$$

ce qui, selon (13) et compte tenu des (3), (12), (I), implique

$$f(\mathfrak{T}_0) > M(f, \mathfrak{T}_0, \mathfrak{J}), \qquad f(\mathfrak{T}_1) > M(f, \mathfrak{T}_1, \mathfrak{J}),$$
$$f(\mathfrak{T}_2) > M(f, \mathfrak{T}_2, \mathfrak{J}) \to f(\mathfrak{T}_0) > f(\mathfrak{T}_1) > f(\mathfrak{T}_2) > f(\mathfrak{T}_0),$$

dont l'absurdité prouve que F_1^* possède (au moins) un point en chaque $\overline{S}^n(\mathfrak{T}_0, 4\rho)$. Or, si $r > 4\rho$, $P_0 \in \mathcal{E}^{(n)}$, il y a un $\mathfrak{T}_0 \in E$, tel que $\overline{S}^n(\mathfrak{T}_0, 4\rho) \subset \overline{S}^n(P_0, r)$. Ainsi F_1^* satisfait à l'énoncé et l'on en tire la même conclusion pour F_2^*, en remarquant que selon (11), (12), on a, en posant $f_1(P) = -f(P)$, l'égalité

$$F_2^* = \{\mathfrak{T} \mid f(\mathfrak{T}) \geqq m(f, \mathfrak{T}, \mathfrak{J})\} = \{\mathfrak{T} \mid f_1(\mathfrak{T}) \leqq M(f, \mathfrak{T}, \mathfrak{J})\}.$$

C. Q. F. D.

III. *Lorsque* $f(\rho)$ *est univalente sur* E *et bornée* (ρ) *sur le réseau continu* $\mathfrak{F}$, *chacun des* G_1^*, G_2^* *est relativement dense* (4ρ), *en* $\mathcal{E}^{(n)}$.

En reprenant, en effet, le raisonnement de (II), on est conduit de $G_1^* \cap \overline{S}^n(\mathfrak{T}_0, 4\rho) = 0$ à $f(\mathfrak{T}_0) \geqq f(\mathfrak{T}_1) \geqq f(\mathfrak{T}_2) \geqq f(\mathfrak{T}_0)$, ce qui — en vue de l'univalence — est absurde, etc.

Remarque. — On obtient un résultat pareil en renonçant à supposer la continuité des réseaux. Soient donnés $\mathfrak{F}_1$, $\mathfrak{F}_2$ et $\mathfrak{J}_1 \in \mathfrak{F}_1$, $\mathfrak{J}_2 \in \mathfrak{F}_2$. On pose

(15) $$G^* = cF_{12} = \{\mathfrak{T} \mid f(\mathfrak{T}) < M(f, \mathfrak{T}, \mathfrak{J}_1)\} \cup \{\mathfrak{T} \mid f(\mathfrak{T}) > m(f, \mathfrak{T}, \mathfrak{J}_2)\}.$$

IV. *Lorsque* $f(\rho)$ *est univalente sur* E *et bornée* (ρ) *sur chacun des réseaux* $\mathfrak{F}_1$, $\mathfrak{F}_2$ *l'ensemble* G^* *est relativement dense* $(1/2)(\rho)$ *en* $\mathcal{E}^{(n)}$.

En effet, si G^* n'était pas relativement dense ($1/2\,\rho$) sur $\mathcal{E}^{(n)}$ et si l'on posait $r > (1/2)\rho$, il existerait au moins un r et un point P_0 de $\mathcal{E}^{(n)}$, tels que $G^* \cap \overline{S}^n(P_0, r) = 0$. On aurait donc $M = \overline{S}^n(P_0, r) \cap E \subset F_{12}$. Or E étant dense, il existe deux points $\mathfrak{T}_1$, $\mathfrak{T}_2$ de M, tels que $d(\mathfrak{T}_1, \mathfrak{T}_2) \geqq \rho$ et $\mathfrak{T}_1, \mathfrak{T}_2 \in F_{12}$.

Du lemme α de (N), il résulte l'existence des points

$$P_{12} \in \mathfrak{J}_1(\mathfrak{T}_1) \cap \mathfrak{J}_2(\mathfrak{T}_2), \qquad P_{21} \in \mathfrak{J}_1(\mathfrak{T}_2) \cap \mathfrak{J}_2(\mathfrak{T}_1),$$

ce qui implique, par suite des (5), (8) de (N) — par absurde, car $f(P)$ est univalente sur E —

$$f(\mathfrak{T}_1) \geqq f(P_{12}) \geqq f(\mathfrak{T}_2), \qquad f(\mathfrak{T}_1) \leqq f(P_{21}) \leqq f(\mathfrak{T}_2).$$

C. Q. F. D.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1948.

(2) Dans la théorie des fonctions presque périodiques de H. Bohr, cette notion joue, comme on sait, un rôle fondamental (pour $n = 1$).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la dérivabilité des fonctions.*

Note (*) de M. **Benedetto Pettineo**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur donne une condition nécessaire et suffisante pour qu'une fonction continue d'une variable réelle ait une dérivée finie presque partout. Cette condition est appelée la presque-absolue continuité.

Soit $F(x)$ une fonction réelle, continue sur l'intervalle (a, b).

Soit $T \equiv (\alpha, \beta) \subset (a, b)$; posons $F[T] = F(\beta) - F(\alpha)$.

Soit C un ensemble fermé, contenu à l'intérieur de (a, b). Je dirai que C est recouvert par un système (fini) ΣT_i d'intervalles T_i de (a, b) (1), lorsque :

A. chaque intervalle T_i contient quelque point de C;

B. tout point de C est à l'intérieur d'un des intervalles T_i ou constitue une extrémité commune à deux d'entre eux.

Désignons par $[\Sigma T_i]_C$ la classe de tous les systèmes ΣT_i recouvrant C. Je dirai que la fonction $F(x)$ possède la variation $v[C]$ dans l'ensemble C si à chaque $\varepsilon > 0$ on peut faire correspondre un $\delta > 0$ de sorte que l'on ait

$$\left| v[C] - \sum_i F[T_i] \right| < \varepsilon, \tag{1}$$

pour tout système ΣT_i de la classe $[\Sigma T_i]_C$ pour lequel

$$m(T_i) < \delta. \tag{2}$$

Il est aisé de montrer que :

I. *Pour que* $v[C]$ *existe il faut et il suffit que la série* $O[\Delta_1] + O[\Delta_2] + \ldots$ *des oscillations de* F *relatives aux intervalles* $\Delta_1, \Delta_2, \ldots$ *contigus à* C *soit convergente.*

On a

$$F(b) - F(a) = v[C] + F[\Delta_1] + F[\Delta_2] + \ldots.$$

Si $v[C]$ existe, $v[C^x]$ existe aussi, C^x étant la partie de C contenue dans l'intervalle (a, x). Je dirai que F est absolument continue [à variation bornée] dans C lorsque $v[C^x]$ est absolument continue [à variation bornée] dans l'intervalle (a, b). *Je dirai ensuite que* F *est presque absolument continue [presque à variation bornée] dans l'intervalle* (a, b) *lorsque à tout* $\varepsilon > 0$ *on peut faire correspondre un ensemble fermé* C *intérieur à* (a, b) *dans lequel* F *est absolument continue [à variation bornée] et tel que l'on ait* $(b - a) - m(C) < \varepsilon$.

II. *Si la fonction* F *est presque à variation bornée dans l'intervalle* (a, b), *elle est aussi presque absolument continue (et réciproquement).*

Si F est absolument continue dans l'ensemble C on a, ainsi qu'il est bien connu, $dF/dx = dv/dx$ presque partout (dans l'ensemble C). Pourtant :

III. *Si la fonction* F *est presque absolument continue dans l'intervalle* (a, b), *sa dérivée existe (et elle est finie) presque partout dans* (a, b).

Réciproquement supposons que la dérivée $f(x)$ de $F(x)$ existe (étant finie) presque partout dans l'intervalle (a, b). A tout $\varepsilon > 0$ on peut faire correspondre un ensemble fermé C à l'intérieur de (a, b), de sorte que l'on ait

$$(b-a)-m(C)<\frac{\varepsilon}{2} \tag{3}$$

et en outre que la fonction $f(x)$, considérée seulement aux points de C, soit continue dans C.

Désignons par $\Delta_x^+[\Delta_x^-]$ un intervalle de (a, b) ayant son extrême gauche [droit] en x. Pour tout couple $\eta > 0$, $\delta > 0$ désignons par $C[\eta, \delta]$ l'ensemble (fermé) des points x de C pour chacun desquels

$$\left|\frac{F[\Delta_x^+]}{m(\Delta_x^+)}-f(x)\right|\leq\eta \quad \text{et} \quad \left|\frac{F[\Delta_x^-]}{m(\Delta_x^-)}-f(x)\right|\leq\eta \tag{4}$$

lorsque

$$m(\Delta_x^+)\leq\delta \quad \text{et} \quad m(\Delta_x^-)\leq\delta.$$

Si $\delta_1>\delta_2>\ldots>\delta_n>\ldots\to 0$, alors $\lim C[\eta, \delta_n]=C$ et $\lim m(C[\eta, \delta_n])=m(C)$.

On peut alors construire deux suites $\{\eta_n\}$ et $\{\lambda_n\}$ de sorte que l'on ait

$$m(C)-m(C[\eta_n, \delta_{h_n}])<\frac{\varepsilon}{2^{n+1}} \qquad (n=1, 2, 3, \ldots).$$

En posant $C_n=C[\eta_n, \delta_{h_n}]$ et $C_\varepsilon=C_1.C_2\ldots$, à l'aide des (5) on a $m(C)-m(C_\varepsilon)<\varepsilon/2$ et, par conséquent, à l'aide de (3) :

$$(b-a)-m(C)<\varepsilon.$$

L'ensemble fermé C_ε jouit en outre de la propriété suivante : *il existe deux nombres* δ *et* K *de sorte que l'on ait* $\sum_i|F[T_i]|<K$ *pour tout système* ΣT_i *de la classe* $[\Sigma T_i]_{C_\varepsilon}$ *pour lequel* (2) *ait lieu* (Le nombre K peut être le produit $(b-a)M$, M étant plus grand que le maximum de $|f|$ dans l'ensemble C.)

Il s'ensuit que $v[C_\varepsilon]$ existe et que $v[C_\varepsilon^x]$ est à variation bornée dans l'intervalle (a, b). F est donc presque à variation bornée dans l'intervalle (a, b) et par conséquent (II) presque absolument continue.

On en conclut que :

IV. *Pour que la fonction* F *ait une dérivée (finie) presque partout dans l'intervalle* (a, b) *il faut et il suffit que la fonction soit presque absolument continue dans l'intervalle.*

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) Deux à deux sans points intérieurs communs.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Unicité des représentations intégrales au moyen de points extrémaux dans les cônes convexes réticulés.* Note (*) de M. **Gustave Choquet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Soit dans un espace vectoriel localement convexe, un cône convexe $\mathcal{C}$ de base compacte $\mathcal{B}$, et soit $\mathcal{E}$ l'ensemble des points extrémaux de $\mathcal{B}$. Si $\mathcal{C}$ est réticulé, tout point de $\mathcal{C}$ est la résultante d'au plus une mesure de Radon positive portée par $\mathcal{E}$.

Dans E vectoriel localement convexe, soit $\mathcal{C}$ un cône convexe saillant pointé localement compact : Ceci équivaut à dire qu'il existe une variété affine A de E qui rencontre toute génératrice de $\mathcal{C}$ et telle que l'ensemble $\mathcal{B} = A \cap \mathcal{C}$ soit compact. Soit $\mathcal{E}$ l'ensemble des points extrémaux de la base $\mathcal{B}$. Soit $\prec$ l'ordre défini dans E par $\mathcal{C}$.

Soit $\mathcal{M}$ l'ensemble des mesures de Radon positives sur $\mathcal{B}$. Pour toute $\mu \in \mathcal{M}$, on appelle $x_\mu = \int x \, d\mu$ la *résultante* de μ; l'application $\mu \to x_\mu$ est continue pour la topologie faible de $\mathcal{M}$.

Soit $\mathcal{M}_\mathcal{E}$ la partie de $\mathcal{M}$ constituée par les mesures μ portées par $\mathcal{E}$ $\left(\text{c'est-à-dire telles que } \complement \mathcal{E} \text{ soit } \mu\text{-mesurable et de } \mu\text{-mesure nulle}\right)$.

Dire que tout point de $\mathcal{C}$ est la résultante d'une mesure μ et d'une seule équivaut à dire que la restriction de φ à $\mathcal{M}_\mathcal{E}$ est une application biunivoque de $\mathcal{M}_\mathcal{E}$ *sur* $\mathcal{C}$; cette restriction est alors un isomorphisme. Comme $\mathcal{M}_\mathcal{E}$ est réticulé, $\mathcal{C}$ est aussi réticulé. Nous allons démontrer une réciproque de cette propriété :

Théorème 1. — *Si le cône convexe $\mathcal{C}$ de base compacte $\mathcal{B}$ est réticulé, tout point de $\mathcal{C}$ est la résultante d'*au plus *une mesure $\mu \geq 0$ portée par l'ensemble $\mathcal{E}$ des points extrémaux de $\mathcal{B}$.*

Nous utiliserons quatre lemmes valables *pour tout cône $\mathcal{C}$ à base compacte $\mathcal{B}$.*

Lemme 1. — *Pour toute semi-norme* $\| \ \|$ *sur* E *compatible avec la topologie de* E, *il existe deux scalaires h et k finis et* >0 *tels que :*

1° $\|x_\mu\| \leq h \int d\mu$ *pour toute* $\mu \in \mathcal{M}$;

2° $\|x\| \leq k \|y\|$ *si* $x \prec y$ (*où x et* $y \in \mathcal{C}$).

Définition 1. — Si μ_1 et $\mu_2 \in \mathcal{M}$, on dira que μ_1 et μ_2 sont *équivalentes* si $x_{\mu_1} = x_{\mu_2}$.

Lemme 2. — *Soit* K *un compact de $\mathcal{E}$ et soit* V *un voisinage ouvert de* K.

Pour tout nombre $\varepsilon > 0$ *il existe un entourage* W *de la structure uniforme de $\mathcal{B}$ tel que pour toute $\mu \in \mathcal{M}$ de masse totale* 1 *portée par un compact de $\mathcal{B}$ rencontrant* K *et petit d'ordre* W, *et pour toute* $\mu' \sim \mu$ (*où* $\mu' \in \mathcal{M}$), *on ait* $\mu'(\complement V) < \varepsilon$.

La démonstration utilise la compacité de $\mathcal{B}$ et l'unicité des représentations des points de $\mathcal{E}$.

Définition 2. — Soit K un compact de $\mathcal{B}$. On dit qu'un élément μ de $\mathfrak{M}$ est *stable* relativement à K si μ est portée par K et si toute μ' équivalente à μ est aussi portée par K.

LEMME 3. — *Soit* K *un compact de* $\mathcal{B}$, *et soit* $\nu \in \mathfrak{M}$. *Il existe une* ν' *équivalente à* ν, *telle que la restriction de* ν' *à* K *soit stable relativement à* K.

En effet, soit C_ν l'ensemble (compact) des mesures équivalentes à ν; on l'ordonne par la relation « $\nu_1 \prec \nu_2$ si les restrictions π_1 et π_2 de ces mesures à $\complement$K vérifient la relation $\pi_1 \leqq \pi_2$ (ordre classique) ». L'ensemble ordonné C_ν est *inductif*; la mesure ν' est l'un quelconque de ses éléments maximaux.

COROLLAIRE DES LEMMES 2 ET 3. — *Soit* K *un compact de* $\mathcal{E}$, *et soit* V *un voisinage compact de* K *dans* $\mathcal{B}$. *Pour toute mesure positive* μ *portée par* K, *et pour tout* $\varepsilon > 0$, *il existe une* $\nu \in \mathfrak{M}$ *telle que* $\mu \sim \nu$ *et* $\nu = \pi + \sum_i \nu_i$ (*où* $i \in$ I *fini*), *chaque* ν_i *étant stable relativement à* V, *et* π *étant portée par* $\complement$V *et de masse totale* $< \varepsilon$.

Pour le montrer on fait une partition finie de μ en mesures μ_i dont les supports soient assez petits (lemme 2), puis on remplace chacune des μ_i par une μ'_i équivalente dont la restriction ν_i à V soit stable relativement à V (lemme 3).

LEMME 4. — *Soient* μ_1 *et* $\mu_2 \in \mathfrak{M}$ *et telles que* $x_{\mu_1} \prec x_{\mu_2}$. *Si* μ_2 *est stable relativement à un compact* K *de* $\mathcal{B}$ *il en est de même de* μ_1.

En effet, par hypothèse $x_{\mu_2} = x_{\mu_1} + y$, où $y \in \mathcal{C}$; si $y = x_\nu$, on a donc $\mu_2 \sim (\mu_1 + \nu)$, donc $(\mu_1 + \nu)$ est portée par K, et *a fortiori* μ_1 l'est aussi.

Démonstration du théorème 1. — Il s'agit de montrer que *lorsque* $\mathcal{C}$ *est réticulé*, la relation $x_{\mu_1} = x_{\mu_2}$ (où μ_1 et $\mu_2 \in \mathfrak{M}_{\mathcal{E}}$) entraîne $\mu_1 = \mu_2$. Il suffit pour celà de montrer que si μ_1 et $\mu_2 \in \mathfrak{M}_{\mathcal{E}}$ avec $\inf(\mu_1, \mu_2) = 0$, on a aussi $\inf(x_{\mu_1}, x_{\mu_2}) = 0$.

1° *Cas particulier* : μ_1 et μ_2 sont portées par deux compacts disjoints K_1 et K_2 de $\mathcal{E}$.

Soient V_1 et V_2 deux voisinages compacts disjoints de K_1 et K_2 dans $\mathcal{B}$, et soit ε un nombre > 0.

D'après le corollaire des lemmes 2 et 3, on a

$$\mu_1 \sim \nu_1, \qquad \text{avec} \quad \nu_1 = \pi_1 + \sum \nu_1^i,$$

où tout ν_1^i est stable relativement à V_1 et où $\int d\pi_1 < \varepsilon$.

On définit de même ν_2, π_2 et les ν_2^j.

Posons

$$a = \inf(x_{\mu_1}, x_{\mu_2}) = \inf(x_{\nu_1}, x_{\nu_2}).$$

On a [1]

$$a \leqq \inf\left(\sum_i x_{\nu_1^i}, \sum_j x_{\nu_2^j}\right) + \varepsilon_1 + \varepsilon_2,$$

où ε_1 et ε_2 sont des éléments de $\mathcal{C}$ majorés respectivement par x_{π_1} et x_{π_2}.

On a (¹)

$$\inf\Big(\sum_i x_{\nu_1^i},\ \sum_j x_{\nu_2^j}\Big) \leq \sum_{i,j} \inf(x_{\nu_1^i},\ x_{\nu_2^j});$$

D'après le lemme 4, toute mesure de résultante $\inf(x_{\nu_1^i}, x_{\nu_2^j})$ est stable relativement à V_1 et V_2, donc est nulle ; donc $a \leq x_{\pi_1} + x_{\pi_2}$.

D'après le lemme 1 on a donc, pour toute semi-norme $\|\ \|$ sur E : $\|a\| \leq 2hk\varepsilon$.

Comme ε est arbitraire, $\|a\| = 0$; ceci ayant lieu pour toute semi-norme et $\mathcal{C}$ étant séparé, on a bien $a = 0$.

2° *Cas général.* — Si $\inf(\mu_1, \mu_2) = 0$, il existe pour tout $\varepsilon > 0$ deux compacts disjoints $K_i \subset \mathcal{E} (i = 1, 2)$ tels que $\mu_i(\complement K_i) < \varepsilon$. Désignons par ν_i et π_i les restrictions de μ_i à K_i et $\complement K_i$.

On a (¹)

$$\inf(x_{\mu_1}, x_{\mu_2}) = \inf((x_{\nu_1} + x_{\pi_1}), (x_{\nu_2} + x_{\pi_2})) \leq \inf(x_{\nu_1}, x_{\nu_2}) + x_{\pi_1} + x_{\pi_2}.$$

D'après le cas particulier précédent, $\inf(x_{\nu_1}, x_{\nu_2}) = 0$; et l'on termine comme ci-dessus en appliquant le lemme 1.

Autres formes du théorème 1. — *Définition.* — Un ensemble convexe d'un espace vectoriel est un *simplexe* si l'intersection de deux ensembles X_1 et X_2 positivement homothétiques à X ($X_i = a_i + \lambda_i X$, où $\lambda_i \geq 0$) est vide ou bien est un ensemble de même nature.

Théorème 2. — *Soit* X *un ensemble convexe compact d'un espace localement convexe, et soit* $\mathcal{E}$ *l'ensemble de ses points extrémaux.*

Si tout point de X *est, d'une façon et d'une seule le barycentre d'une mesure positive portée par* $\mathcal{E}$, X *est un simplexe.*

Réciproquement, si X *est un simplexe, tout point de* X *est le barycentre d'au plus une mesure positive portée par* $\mathcal{E}$.

Théorème 3. — *Si le cône convexe* $\mathcal{C}$ *de base compacte* $\mathcal{B}$ *est réticulé et si l'ensemble* $\mathcal{E}$ *des points extrémaux de* $\mathcal{B}$ *est* compact, *toute fonction numérique f définie et continue sur* $\mathcal{E}$ *admet un prolongement et un seul à* $\mathcal{C}$, *qui soit linéaire et continu.*

Notons que le prolongement de f en une fonction linéaire continue dans l'espace E tout entier n'est pas toujours possible : Il suffit de prendre pour E l'espace des mesures de Radon sur [0, 1] muni de la topologie la moins fine rendant continues les applications $\mu \to \int g_n(x)\, d\mu(x)$, où g_n parcourt une suite totale dans l'espace des fonctions continues sur [0,1] ; puis on prend pour $\mathcal{C}$ le cône des mesures positives sur [0, 1].

(¹) En vertu de l'inégalité de sous-distributivité valable dans tout cône convexe réticulé :

$$\inf\Big(\sum x_i,\ \sum y_j\Big) \leq \sum \inf(x_i, y_j).$$

TOPOLOGIE. — *Sur l'extension du groupe structural d'un espace fibré.*
Note (*) de M. **André Haefliger**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Le problème de l'existence d'une extension d'un espace fibré relativement à une extension du groupe structural est ramené au problème de l'existence d'une section dans un espace fibré associé; on est ainsi conduit à un obstacle qui est déterminé explicitement dans quelques cas particuliers.

Soient E(B, G) et E'(B, H) deux espaces fibrés principaux à groupes structuraux topologiques G et H et de même base B. On dira que E' est une extension de E s'il existe une représentation Φ de E' sur E se projetant sur l'application identique de B; une telle représentation détermine un homomorphisme φ de H sur G. A tout espace fibré principal E'(B, G) et à tout homomorphisme φ de H sur G correspond canoniquement un espace fibré E(B, G) dont E' est une extension (qui sera dite associée à φ). Inversement, étant donné un espace fibré E(B, G) et un homomorphisme φ de H sur G, M. Ehresmann ([1]) a posé le problème de l'existence d'une extension de E associée à φ ([2]).

Dans ce qui suit, on ne considérera que des groupes G pour lesquels il existe un espace fibré universel E_G de base B_G et des espaces fibrés dont la base est un complexe cellulaire. On supposera encore que φ détermine sur H une structure fibrée de base G.

La méthode utilisée ici s'appuie sur la remarque suivante faite par A. Borel et J. P. Serre ([3]) : l'homomorphisme φ détermine une classe d'applications homotopes ρ de B_H dans B_G et l'on peut choisir B_H, B_G et ρ (qui sont définis au type d'homotopie près) de telle sorte que B_H soit un espace fibré de base B_G, de projection ρ et de fibre B_N, où N est le noyau de l'homomorphisme φ. En effet, le quotient E_H/N de E_H par la relation d'équivalence définie par l'action de N n'est autre que B_N; on peut alors construire l'espace fibré associé à E_G de fibre E_H/N sur laquelle G agit naturellement; il a même type d'homotopie que B_H et sa projection s'identifie à ρ.

L'espace fibré E(B, G) est déterminé par une application f de B dans B_G; pour qu'il existe une extension de E associée à ρ, il faut et il suffit que f admette un relèvement $\bar{f} : B \to B_H$ relativement à ρ (c'est-à-dire que $\rho\bar{f}=f$) ou, ce qui revient au même, que l'espace fibré induit de $B_H(B_G, B_N)$ par f possède une section. Deux relèvements définissent des extensions équivalentes si et seulement s'ils sont homotopes.

Passons à l'étude de quelques cas particuliers.

1. H *est connexe et* N *est un sous-groupe discret de* H. — N est alors abélien et H est un revêtement de G relativement à φ. L'espace classant B_N a même type d'homotopie qu'un complexe d'Eilenberg-MacLane K(N, 1); soit

$\alpha \in H^2(B_G, N)$ la première obstruction à la construction d'une section dans l'espace fibré $\rho : B_H \to B_G$. L'application $f : B \to B_G$ admet un relèvement relativement à ρ si et seulement si $f^*(\alpha) = 0$, où f^* est l'homomorphisme $H^2(B_G, N) \to H^2(B, N)$ induit par f. Si $H^1(B, N) = 0$, deux relèvements de f sont toujours homotopes, et toutes les extensions sont équivalentes.

Le revêtement $\varphi : H \to G$ est déterminé par un homomorphisme ψ du groupe fondamental π de G sur N. Le groupe $\mathrm{Hom}(\pi, N)$ s'identifie à $H^1(G, N)$ [resp. à $H^2(B_G, N)$] et ψ correspond à une classe $\omega \in H^1(G, N)$ dite classe fondamentale du revêtement [resp. à $-\alpha$]. On a alors la

PROPOSITION 1. — *Soit $\varphi : H \to G$ un revêtement connexe d'un groupe topologique G et N le noyau de φ; pour qu'un espace fibré E(B, G) admette une extension associée à φ, il faut et il suffit qu'une certaine classe caractéristique appartenant à $H^2(B, N)$ soit nulle* (²); *cette classe est l'image par la transgression dans E(B, G) de la classe fondamentale $\omega \in H^1(G, N)$ du revêtement H de G.*

COROLLAIRE 1. — *Pour pouvoir étendre à Spin(n) le groupe structural d'un espace fibré E(B, SO(n)), il faut et il suffit que la classe de Stiefel-Withney $w^2 \in H^2(B, Z_2)$ soit nulle.*

Il en résulte par exemple qu'on ne peut définir globalement des spineurs sur le plan projectif complexe.

COROLLAIRE 2. — *Pour pouvoir étendre le groupe structural U(n) d'un espace fibré E(B, U(n)) à son revêtement universel [resp. à un revêtement à m feuillets], il faut et il suffit que la classe de Chern $c^2 \in H^2(B, Z)$ [resp. c^2 réduite mod. m] soit nulle.*

2. H *est un groupe de Lie compact connexe.* — L'extension H de G par N est déterminée par une classe d'homomorphismes du groupe fondamental π de G dans le centre de N (⁴); on peut toujours choisir un homomorphisme ψ de cette classe tel que l'image $\psi(\pi)$ soit un sous-groupe fini $\tilde{N}$ de N. A ψ est associé un revêtement $\tilde{G}$ de G et $\tilde{G}$ s'identifie à un sous-groupe de H; si l'on peut étendre le groupe structural G de E(B, G) à $\tilde{G}$, on pourra l'étendre également à H par inclusion de $\tilde{G}$ dans H et la proposition 1 donne la

PROPOSITION 2. — *L'annulation d'une certaine classe caractéristique $\alpha \in H^2(B, \tilde{N})$ est une condition suffisante pour qu'il existe une extension de E(B, G) associée à φ.*

Si N est abélien connexe, c'est un tore T^m (produit de m cercles); B_N a donc même type d'homotopie qu'un complexe $K(Z^m, 2)$ où Z^m désigne la somme directe de m groupes cycliques libres. L'extension est possible si et seulement si une classe obstruction $\beta \in H^3(B, Z^m)$ est nulle. On peut montrer qu'elle est égale au signe près à $\delta\alpha$, où δ désigne l'homomorphisme cobord de la suite exacte de cohomologie de B associée à la suite exacte de coefficients $0 \to \pi_1(T^m) \to \pi_1(T^m/\tilde{N}) \to \tilde{N} \to 0$.

Remarquons que si H est un groupe de Lie connexe, on peut se ramener au cas 2 en considérant le compact maximal de H.

(*) Séance du 30 juillet 1955.

(1) C. EHRESMANN, *Colloque de Topologie*, Bruxelles, 1950, p. 51.

(2) *Cf.* l'article (1) et J. FRENCKEL, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2368; P. DEDECKER, *Colloque de Topologie*, Strasbourg, 1955; A. GROTHENDIECK, *A general theory of fiber spaces with structure sheaf*, University of Kansas, 1955.

(3) *Amer. J. Math.*, 75, 1953, p. 410-412.

(4) A. SHAPIRO, *Ann. Math.*, 50, 1949, p. 581-586.

AÉRODYNAMIQUE. — *Application du premier principe aux systèmes fluides limités par une surface de contrôle variable.* Note (*) de M. **FERNAND TESSON**, présentée par M. Georges Darrieus.

On utilise souvent, en Mécanique des fluides, une surface de contrôle fixe dans un repère $\mathcal{R}$. Mais dans certains problèmes : écoulement dans un tuyau déformable, couches limites en mouvement variable, remplissage ou vidange d'un cylindre, mouvements non permanents, il est commode d'utiliser une surface de contrôle $\Sigma(t)$ mobile, délimitant un système $S(t)$. On applique ici le premier principe à de tels systèmes.

Les applications de la Mécanique à des systèmes à nombre de particules variable ont fait l'objet de plusieurs Notes (1), (2), (3). On se reportera aux deux dernières pour les notations utilisées ici. Rappelons que si l'on se place à un instant τ, les particules constituant $S(\tau)$ délimité par $\Sigma(\tau)$ forment à tout instant t une famille de particules $S^*(\tau, t)$ qui est bien définie. Soient $\vec{V}_Q$ et $\vec{V}$ les vitesses par rapport à $\mathcal{R}$ respectivement d'un point Q de Σ et d'une particule, $d\mu_s$ le débit élémentaire sortant de $d\sigma$ (de Σ) en Q. Pour $t=\tau$, les volumes $\mathcal{V}^*(\tau, t)$ et $\mathcal{V}(t)$ d'une part, les surfaces $\Sigma^*(\tau, t)$ et $\Sigma(t)$ d'autre part, sont confondus et

$$\int_{\mathcal{V}^*(\tau,t)} \rho f\, d\omega = \int_{\mathcal{V}(t)} \rho f\, d\omega, \qquad \int_{\Sigma^*(\tau,t)} f\, d\mu_s = \int_{\Sigma(t)} f\, d\mu_s,$$

f étant une fonction scalaire définie à l'instant t en un point P de $\mathcal{R}$. On a vu (2) que, pour $t=\tau$,

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_{\mathcal{V}^*(\tau,t)} \rho f\, d\omega = \frac{d}{dt}\int_{\mathcal{V}(t)} \rho f\, d\omega + \int_{\Sigma(t)} f\, d\mu_s \tag{1}$$

avec

$$d\mu_s = \rho\left(\vec{V} - \vec{V}_Q\right).\vec{n}_e\, d\sigma. \tag{2}$$

Soit $\vec{\pi}_{ni} = p\vec{n}_i + \vec{t}_{ni}$ l'action unitaire des forces de surface au point Q de Σ. Supposons tout d'abord que $\mathcal{R}$ soit le repère absolu $\mathcal{R}_a$; l'indice a se rapportant à ce repère et $\vec{q}$ étant la densité de courant thermique dû à la conductibilité, on a en appliquant le premier principe au système $S^*(\tau, t)$ toujours constitué

des mêmes particules.

(3)
$$\text{flux}_{\Sigma^*(\tau,t)}\vec{q}+\int_{\Sigma^*(\tau,t)} p\vec{n}_i.\vec{V}_a\,d\sigma+\int_{\Sigma^*(\tau,t)} \vec{t}_{ni}.\vec{V}_a\,d\sigma+\int_{\mathcal{V}^*(\tau,t)} \rho\vec{F}.\vec{V}_a\,d\omega$$
$$=\frac{d}{dt}\int_{\mathcal{V}^*(\tau,t)}\left(\frac{V_a^2}{2}+U\right)\rho\,d\omega.$$

Avec (1) on peut écrire à $t=\tau$

(4)
$$\text{flux}_{\Sigma(t)}\vec{q}+\int_{\Sigma(t)} p\vec{n}_i.\vec{V}_a\,d\sigma+\int_{\Sigma(t)} \vec{t}_{ni}.\vec{V}_a\,d\sigma+\int_{\mathcal{V}(t)} \rho\vec{F}.\vec{V}_a\,d\omega$$
$$=\frac{d}{dt}\int_{\mathcal{V}(t)}\left(\frac{V_a^2}{2}+U\right)\rho\,d\omega+\int_{\Sigma(t)}\left(\frac{V_a^2}{2}+U\right)d\mu_s.$$

Le dernier terme du second membre est le flux des énergies interne et cinétique convecté vers l'extérieur à travers $\Sigma(t)$. On retrouve ici dans un cas particulier, l'énoncé du premier principe donné par P. W. Bridgman [4] pour une portion de l'espace à frontière mobile, faisant intervenir le flux d'énergie cinétique et d'énergie interne convecté à travers cette frontière.

On peut donner à (4) une autre forme (5) en introduisant l'enthalpie $H=U+p/\rho$ et en utilisant (2) écrite avec les vitesses absolues

(5)
$$\text{flux}_{\Sigma(t)}\vec{q}+\int_{\Sigma(t)} \vec{t}_{ni}.\vec{V}_a\,d\sigma+\int_{\mathcal{V}(t)} \rho\vec{F}.\vec{V}_a\,d\omega+\int_{\Sigma(t)} p\vec{V}_{aQ}.\vec{n}_i\,d\sigma$$
$$=\frac{d}{dt}\int_{\mathcal{V}(t)}\left(\frac{V_a^2}{2}+U\right)\rho\,d\omega+\int_{\Sigma(t)}\left(\frac{V_a^2}{2}+H\right)d\mu_s.$$

Le premier membre contient un terme qui est le travail de la pression p dans le déplacement de la surface variable, et le dernier terme du second membre est le flux d'énergie cinétique et d'enthalpie convecté à travers la surface variable [5].

Dans le cas où Σ est fixe et avec un fluide sans viscosité ni conductibilité, on voit que l'on peut exprimer avec G. Darrieus [6] la divergence du vecteur

$$\vec{\varepsilon}=\left(\frac{V_a^2}{2}+H\right)\rho\vec{V}_a$$

sous la forme

(6)
$$div\,\vec{\varepsilon}=-\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho\frac{V_a^2}{2}+\rho U\right)+\rho\vec{V}_a.\vec{F}.$$

Dans le cas où $\mathcal{R}$ est un repère quelconque, on trouve facilement en introduisant $\vec{R}=\int_\Sigma\vec{\pi}_{ni}\,d\sigma$ et $\mathcal{M}_0\left[\vec{\pi}_{ni}\,d\sigma\right]$ respectivement somme géométrique et moment résultant des forces de surface par rapport à un point O fixe dans $\mathcal{R}$, $\mathcal{W}_a$ travail d'autres forces extérieures (par exemple dans le cas d'un système

propulsif, la résistance du système propulsé)

$$(7)\qquad \mathcal{W}_a + \text{flux}_{\Sigma(t)}\vec{q} + \vec{V}_a(O).\vec{R} + \vec{\Omega}.\mathcal{M}_0\left[\vec{\pi}_{ni}\,d\sigma\right] + \int_{\Sigma(t)} \vec{t}_{ni}.\vec{V}\,d\sigma + \int_{\mathcal{V}(t)} \rho\vec{F}.\vec{V}_a\,d\omega$$
$$+ \int_{\Sigma(t)} p\vec{V}_Q.\vec{n}_i\,d\sigma = \frac{d}{dt}\int_{\mathcal{V}(t)} \left(\frac{V_a^2}{2} + U\right)\rho\,d\omega + \int_{\Sigma(t)} \left(\frac{V_a^2}{2} + H\right)d\mu_s.$$

Si $\mathcal{R}$ est animé d'un mouvement de translation rectiligne et uniforme, $\mathcal{W}_r$ étant le travail des autres forces extérieures dans le repère $\mathcal{R}$, on a

$$(8)\qquad \mathcal{W}_r + \text{flux}_{\Sigma(t)}\vec{q} + \int_{\Sigma(t)} \vec{t}_{ni}.\vec{V}\,d\sigma + \int_{\mathcal{V}(t)} \rho\vec{F}.\vec{V}\,d\omega + \int p\vec{V}_Q.\vec{n}_i\,d\sigma$$
$$= \frac{d}{dt}\int_{\mathcal{V}(t)} \left(\frac{V^2}{2} + U\right)\rho\,d\omega + \int_{\Sigma(t)} \left(\frac{V^2}{2} + H\right)d\mu_s.$$

Ces deux relations seront utilisées dans une publication ultérieure sur l'extension des définitions des coefficients de rendement des systèmes propulsifs.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) P. GIRARDIN, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 843.

(2) F. TESSON, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 845.

(3) F. TESSON, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1050.

(4) P. W. BRIDGMAN, *The nature of Thermodynamics*, 1943, p. 24 et 104.

(5) Le deuxième terme de l'équation (5) peut s'écrire aussi (*voir* F. TESSON, P. S. T., n° 206, p. 18) $\text{flux}_{\Sigma(t)}(t)\vec{V}_a$, $(t)\vec{V}_a$ étant un vecteur résultant du produit contracté du tenseur (t) par le vecteur $\vec{V}_a$; pour une paroi fixe, le flux de ce vecteur est nul grâce à l'intermédiaire de la couche limite.

(6) *Flux d'énergie dans un fluide*, Note non publiée de 1942.

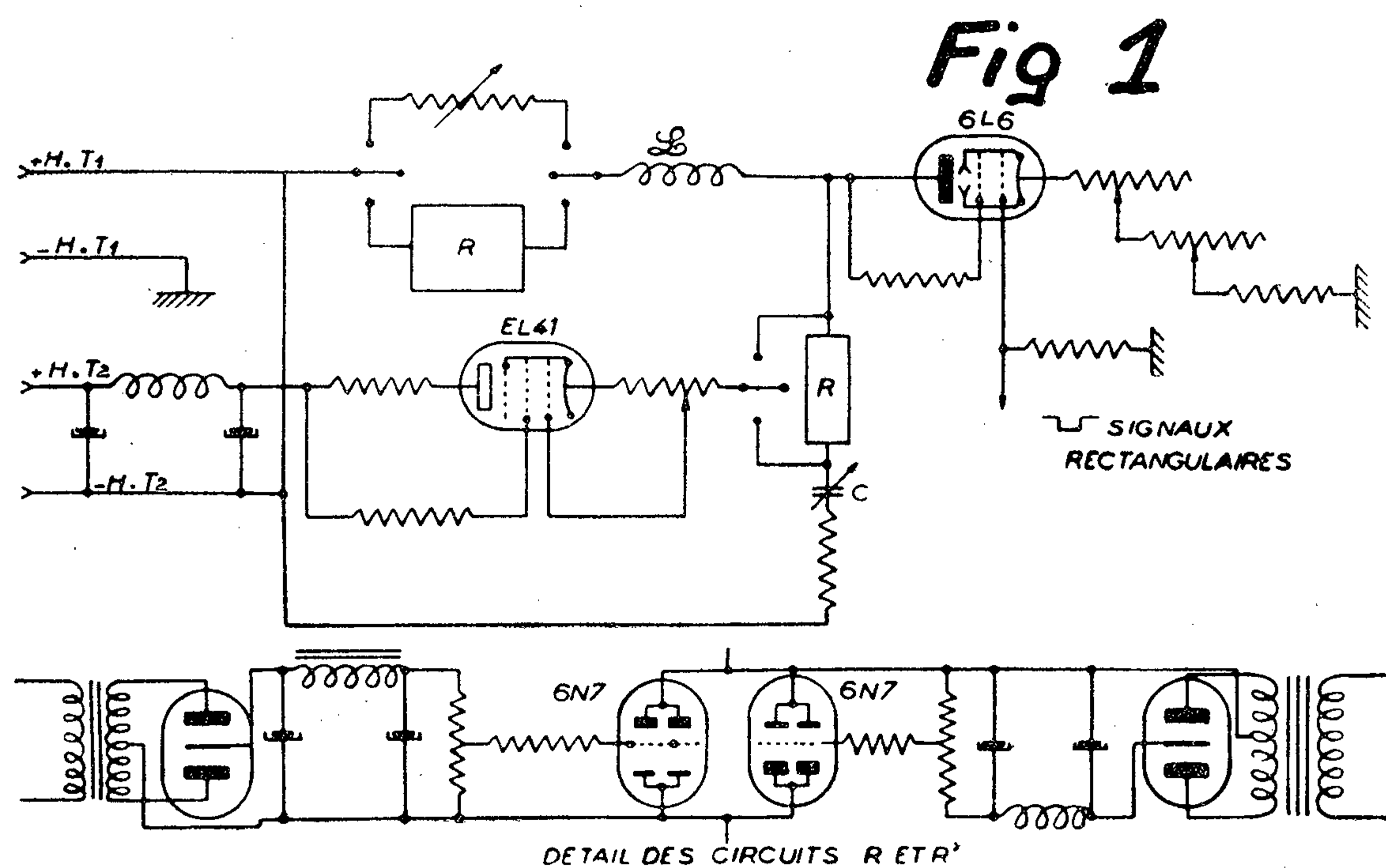
HYDRAULIQUE. — *Étude par analogie électrique des cheminées d'équilibre à section constante et à étranglement avec débit d'apport.* Note (*) de M. **JEAN GRUAT**, transmise par M. Léopold Escande.

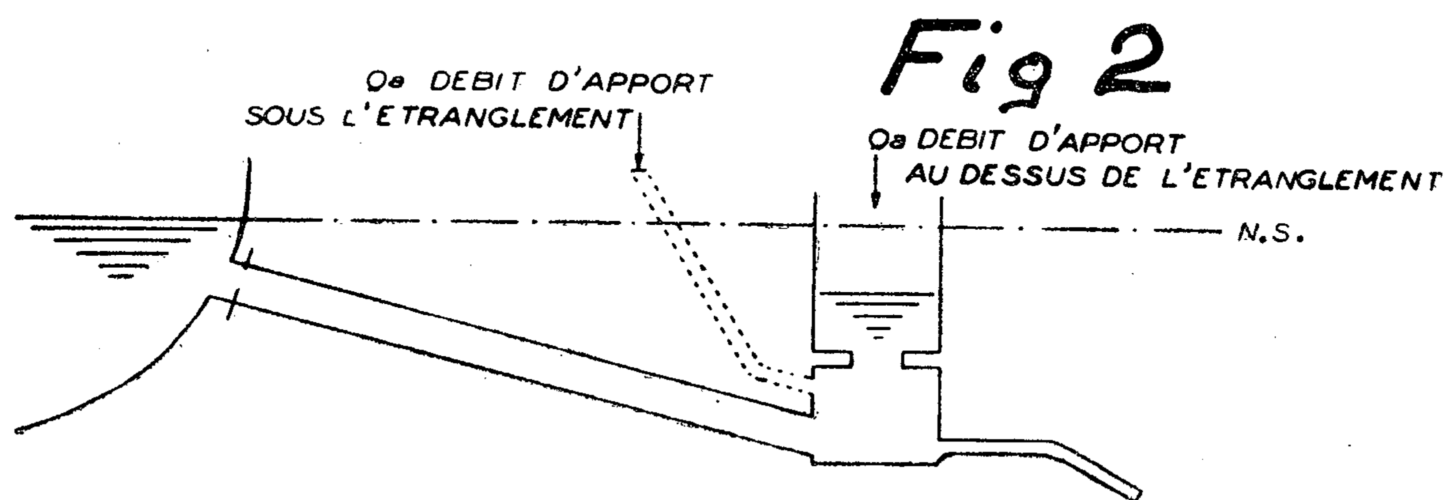
Détermination de l'étranglement optimum dans le cas de débits d'apport au-dessus ou au-dessous de l'étranglement et comparaison des résultats obtenus avec ceux que donnent la théorie.

Dans deux Notes précédentes (1) nous avons exposé le principe d'un simulateur d'analogie permettant d'étudier les cheminées d'équilibre munies ou non d'un étranglement : cet appareil permet de déterminer l'amplitude des oscillations du plan d'eau ainsi que les surpressions ou dépressions qui prennent naissance sous l'étranglement, pour des manœuvres de fermeture ou d'ouverture instantanées ou linéaires, totales ou partielles. La comparaison des résultats obtenus avec ceux que donnent la théorie d'une part, et l'expérience d'autre part, met en évidence le degré d'approximation atteint.

Il est possible d'étendre l'utilisation du simulateur d'analogie à des cas plus complexes pour lesquels cet appareil est susceptible de fournir la solution complète du problème.

Dans la présente Note, nous donnons des résultats d'essais effectués pour la détermination de l'étranglement optimum, avec débit d'apport au-dessus et au-dessous de l'étranglement pour une manœuvre de fermeture totale instantanée. Nous comparons ces résultats aux résultats obtenus théoriquement par M. Escande ([2]).





L'installation étudiée a les caractéristiques suivantes :

— débit d'apport Q_a égal à 20 et 50 % du débit total Q_0 absorbé par les turbines, soit en valeurs relatives;

— $q_a = 0{,}20$ et $0{,}50$;

— pertes de charge dans la galerie d'amenée exprimée en valeur relative $p_0 = 0{,}5$.

Le circuit d'analogie réalisé conformément à la figure 1, représente l'une ou l'autre des deux installations schématisées sur la figure 2.

Dans chacun des cas étudiés, les tableaux ci-dessous donnent :

r_0, valeur relative de la perte de charge dans l'étranglement traversé par un débit Q_0 ;

z_m, valeur relative de l'amplitude de la première montée sans débit d'apport ;

y_0, valeur relative de la surpression maximum sous l'étranglement sans débit d'apport ;

z'_m, valeur relative de l'amplitude de la première montée avec débit d'apport ;

y'_0, valeur relative de la surpression maximum sous l'étranglement avec débit d'apport ;

ainsi que les valeurs correspondantes r_{oth}, z_{mth}, y_{oth}, z'_{mth}, y'_{oth} déduites des études de M. Escande rappelées précédemment.

Les définitions adoptées pour l'étranglement optimum sont celles proposées par M. Escande dans les Notes citées en références.

1° *Débit d'apport à la partie supérieure de l'ouvrage.* — Les résultats obtenus sont les suivants :

$p_0 = 0,5.$

	Résultats obtenus par analogie					Résultats théoriques				
q_a.	r_0.	z'_m.	y'_0.	z_m.	y_0.	r_{0th}.	z'_{mth}.	y'_{0th}.	z_{mth}.	y_{0th}.
0,2.....	1,100	0,598	0,500	0,347	0,600	1,120	0,620	0,444	0,360	0,620
0,5.....	1,434	0,940	0,637	0,237	0,934	1,450	0,950	0,605	0,310	0,950

2° *Débit d'apport sous l'étranglement.* — Les résultats obtenus sont les suivants :

	Résultats obtenus par analogie					Résultats théoriques				
q_a.	r_0.	z'_m.	y'_0.	z_m.	y_0.	r_{0th}.	z'_{mth}.	y'_{0th}.	z_{mth}.	y_{0th}.
0,2.....	0,844	0,534	0,534	0,427	0,344	0,835	0,516	0,516	0,417	0,335
0,5.....	0,830	0,647	0,647	0,434	0,325	0,768	0,643	0,643	0,431	0,268

Les comparaisons effectuées permettent de juger du degré d'approximation obtenu pour l'ensemble des mesures. Il convient en particulier de remarquer que la précision en est d'autant plus grande que l'amplitude mesurée, qu'il s'agisse de l'oscillation du plan d'eau ou de la surpression sous l'étranglement, est elle-même plus grande, c'est-à-dire qu'en se plaçant sous l'angle technique, que la manœuvre envisagée est plus dangereuse.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1052 et 2120.

(2) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 735 et 1093.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Sur la vibration forcée d'un sol stratifié.* Note (*) de M. **Marcel Davin**, transmise par M. René Thiry.

Dans une précédente Note ([1]) nous avons indiqué le mode de calcul du système d'ondes planes pénétrantes dans un sol stratifié à deux couches, correspondant sur la surface à une distribution de pressions normales, sinusoïdale dans le temps et dans l'espace, et de longueur d'onde supérieure à une certaine limite.

Si la longueur d'onde tombe au-dessous de l'une des quantités $2\pi c_{ij}/p$, la ou les ondes pénétrantes correspondantes font place à une onde non pénétrante :

$$(1)\quad \begin{cases} u_{ij} = A_i e^{-\hat{r}_i z} \sin sx \cos(pt + \varphi_{ij}) & \text{ici}\quad \hat{r}_i = \sqrt{1 - \dfrac{c^2}{c_{i1}^2}}, \quad \hat{b}_i = \sqrt{1 - \dfrac{c^2}{c_{i2}^2}}, \\ w_{ij} = B_i e^{-\hat{r}_i z} \cos sx \cos(pt + \varphi_{ij}). \end{cases}$$

A une onde descendante $(r > 0)$ resp. remontante (r changé de signe) correspond ici une onde amortie vers le bas $(\hat{r} > 0)$ resp. amplifiée vers le bas, le deuxième cas ne se présentant que dans le milieu supérieur. Pour un même milieu on a $c_{i1} > c_{i2}$, c'est donc l'onde de dilatation qui prend la première la forme non pénétrante. Les équations (3) à (7 *bis*) subsistent, à condition qu'on fasse correspondre à la détermination positive $+\sqrt{c^2/c_{ij}^2 - 1}$, lorsque la quantité sous le radical devient négative, la détermination $-i\sqrt{1 - c^2/c_{ij}^2}$, qui sera notée $-i\hat{\sqrt{_{ij}}}$. Aux quantités r_i et b_i respectivement égales à $s\sqrt{_{i1}}$ et $s\sqrt{_{i2}}$ correspondront ainsi $-is\hat{\sqrt{_{i1}}}$ et $-is\hat{\sqrt{_{i2}}}$ notés $-i\hat{r}_i$ et $-i\hat{b}_i$. Ainsi, à $\cos r_i h$ resp. $i \sin r_i h$ correspondront $\operatorname{ch} \hat{r}_i h$ resp. $\operatorname{sh} \hat{r}_i h$. On peut ainsi faire diminuer p et c jusqu'à zéro en laissant s constant. A condition de développer les radicaux et les fonctions hyperboliques jusqu'au terme en c^4 inclus (3e terme) on obtient le premier terme non nul du développement en c^2 du déterminant du système 6, 6bis qui est

$$ic^2\left(\frac{c_{12}^2}{c_{11}^2} - 1\right)\left[\frac{1}{Q}\left(\frac{1}{2c_{21}^2} - \frac{1}{2c_{22}^2}\right) - \left(\frac{1}{2c_{21}^2} + \frac{1}{2c_{22}^2}\right)\right]\left[\left(\frac{c_{12}^2}{c_{11}^2} - 1\right) - \frac{1}{Q}\left(\frac{c_{12}^2}{c_{11}^2} + 1\right)\right]\Delta$$

Δ est le *déterminant de Burmister*

$$\Delta = e^{2hs} - (L + K + 4K h^2 s^2) + KL e^{-2hs}$$

où L et K sont des fonctions des constantes élastiques des 2 milieux.

Dans la solution limite, qui au facteur près $\cos(pt + \varphi_N)$ est la solution statique, chaque onde de dilatation est associée à une onde de distorsion, toutes deux devenant infinies, mais de telle façon que leur somme reste finie.

Nous pouvons maintenant recomposer, sans restriction de longueur d'onde, la solution correspondant à une donnée quelconque de pressions normales sur la surface, nous supposerons toutefois cette donnée sinusoïdale dans le temps.

Si elle comporte une symétrie axiale, il est bon de commencer par l'intégration de toutes les solutions déduites de la solution élémentaire par une rotation θ autour de l'axe, chacune étant affectée de la différentielle $d\theta$.

Pour le doublet d'ondes pénétrantes

$$(2)\qquad u_{ij} = A_i \sin sx \cos(pt - r_i z + \varphi_{ij}), \qquad w_{ij} = B_i \cos sx \sin(pt - r_i z + \varphi_{ij}),$$

cette intégration donne, ρ et ψ étant les coordonnées polaires de point xy,

$$(3)\qquad \left\{\begin{aligned} u_{ij} &= \int_0^{2\pi} A_i \cos\theta \sin[s(x\cos\theta + y\sin\theta)] \cos(pt - r_i z + \varphi_{ij})\, d\theta \\ &= 2\pi A_i \cos\psi\, J_1(\rho s) \cos(pt - r_i z + \varphi_{ij}), \\ v_{ij} &= \int_0^{2\pi} A_i \sin\theta \sin[s(x\cos\theta + y\sin\theta)] \cos(pt - r_i z + \varphi_{ij})\, d\theta \\ &= 2\pi A_i \sin\psi\, J_1(\rho s) \cos(pt - r_i z + \varphi_{ij}), \\ w_{ij} &= \int_0^{2\pi} B_i \cos[s(x\cos\theta + y\sin\theta)] \sin(pt - r_i z + \varphi_{ij})\, d\theta \\ &= 2\pi B_i J_0(\rho s) \sin(pt - r_i z + \varphi_{ij}). \end{aligned}\right.$$

En posant $\sigma = u\cos\psi + v\sin\psi$, $\tau = -u\sin\psi + v\cos\psi$, on a

$$(3\ bis)\qquad \tau_{ij} = 0, \qquad \sigma_{ij} = 2\pi A_i J_1(\rho s) \cos(pt - r_i z + \varphi_{ij}) \qquad (w_{ij}\ \text{inchangé}).$$

Dans le cas de l'onde non pénétrante, on obtient de même

$$(4)\qquad \sigma_{ij} = 2\pi A_i J_1(\rho s)\, e^{-\hat{r}_i z} \cos(pt + \varphi_{ij}), \qquad w_{ij} = 2\pi B_i J_0(\rho s)\, e^{-\hat{r}_i z} \cos(pt + \varphi_{ij}).$$

Les expressions (3 *bis*) resp. (4) définissent des ondes coniques resp. cylindriques, dans lesquelles la contrainte normale en surface est $2\pi J_0(\rho s) \cos pt$, si dans les équations par lesquelles on détermine les $\overline{A}$, $\overline{A'}$, $\overline{C}$, ... on a fait $\overline{N} = 1$. Il suffit alors de combiner par intégration en s les différentes solutions trouvées en fonction de s, en affectant chacune d'un poids $\Phi(s)\, ds$ tel que :

$$2\pi \int_0^{\infty} J_0(\rho s)\, \Phi(s)\, ds = F(\rho)$$

$F(\rho)$ étant la fonction donnée telle que la pression donnée soit

$$N = F(\rho) \cos pt.$$

Si $F(\rho) = 0$ pour $\rho > R$ et $F(\rho) = P/\pi R^2$ pour $\rho < R$, on a

$$\Phi(s) = J_1(sR) \frac{P}{2\pi^2 R}$$

(c'est le cas d'une charge P uniformément répartie dans un cercle de rayon R).

Des précautions sont nécessaires au passage d'un zéro du déterminant, qui correspond à une onde libre (onde de Rayleigh). Pour qu'à grande distance la vibration satisfasse à la condition de progressivité centrifuge, l'intégration doit

être interrompue de $s_0 - \varepsilon$ à $s_0 + \varepsilon$ et un terme représentant une onde libre doit être ajouté.

(*) Séance du 30 juillet 1956.
([1]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 352.

ASTROPHYSIQUE. — *L'interprétation de certaines particularités spectrales des variables de type* SS Cygni *par un modèle d'étoile double.* Note (*) de M[lle] **Marie-Claire Zuckermann**, transmise par M. André Danjon.

On compare les variations de couleur et d'éclat des variables de type *SS Cyg* à celles d'une étoile double comprenant une composante froide invariable et une composante chaude d'éclat variable et de couleur constante.

Selon des travaux récents, la variable *SS Cyg* est une étoile double serrée de période 6 h (A.-H. Joy, 1955). La plus brillante des variables de ce type après *SS Cyg* est *RU Peg* qui a également été reconnue double d'après les variations de sa vitesse radiale. Ces faits rapprochés des découvertes récentes de la nature de double serrée de plusieurs étoiles explosives ou éruptives (*Nova DQ Her* 1934, de période 4 h 43 m, *AE Aqr* de période 0,70 jour) suggèrent l'idée que l'instabilité de certaines étoiles peut être liée à leur nature de double serrée.

Nous nous proposons de comparer les variations de couleur et l'éclat des étoiles de type *SS Cyg* à celles d'un modèle d'étoile double comprenant une composante froide invariable et une composante chaude d'éclat variable et de couleur constante. Ce modèle a été choisi à cause de sa simplicité, il n'est d'ailleurs pas invraisemblable que l'on puisse assimiler la première phase de l'explosion à une simple dilatation de la composante chaude, sans variations de température.

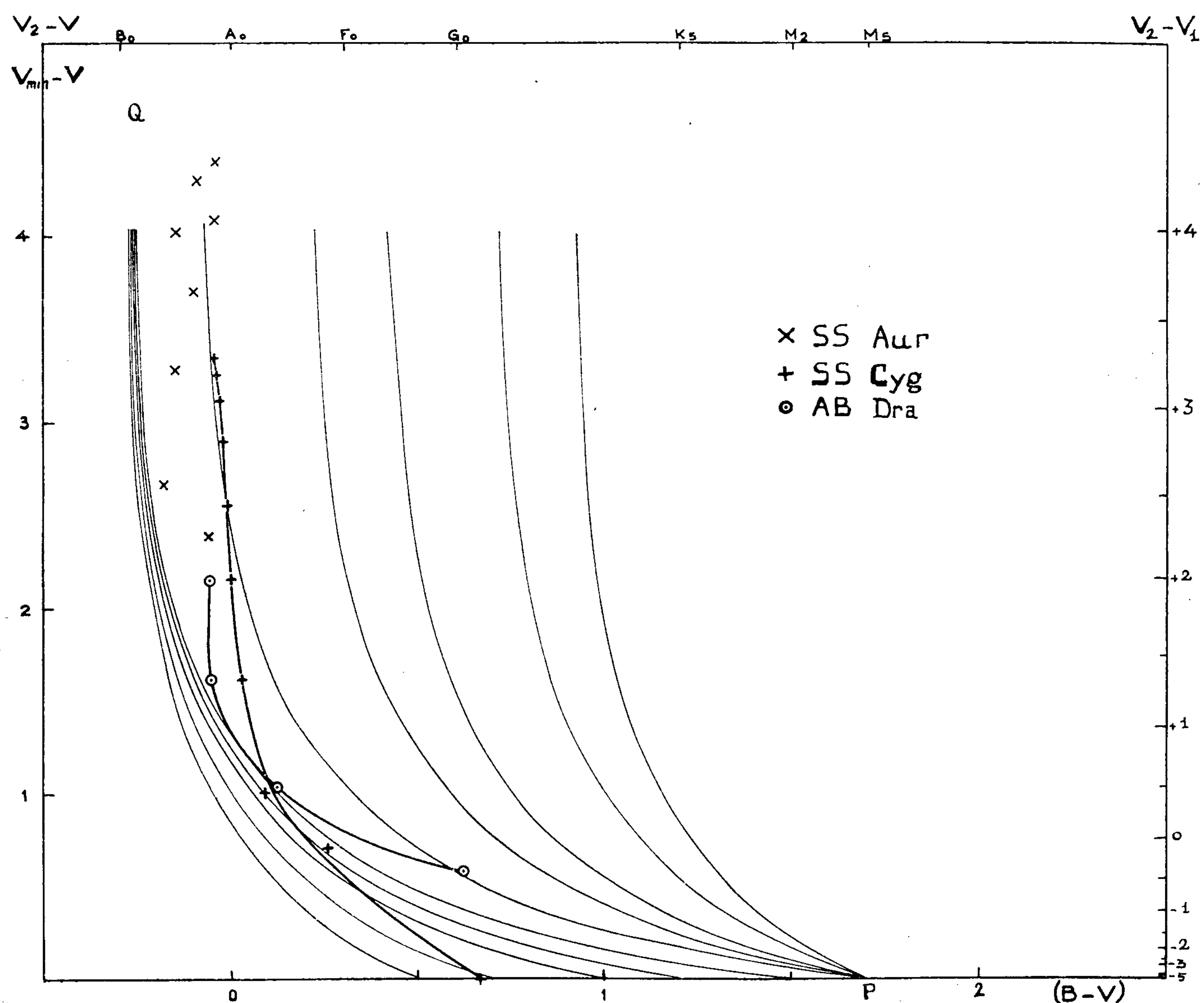
1° Pour une quinzaine d'étoiles de type *SS Cyg*, les observations de divers auteurs montrent une forte corrélation entre l'amplitude de la variation d'éclat et la couleur au maximum : l'étoile est d'autant plus bleue au maximum que l'amplitude de la variation d'éclat est plus grande; par contre les sept étoiles qui ont été étudiées au minimum d'éclat sont de couleurs comparables, G_5 ou plus froides.

C'est le résultat statistique auquel on doit s'attendre si l'on suppose que chaque variable de type *SS Cyg* est une étoile double du type défini ci-dessus.

2° Des mesures simultanées en plusieurs couleurs d'une étoile au cours d'une explosion permettent une comparaison précise au modèle d'étoile double. Voici comment nous avons procédé.

Nous avons tracé un réseau de courbes théoriques (courbes en trait fin de la figure) dont chacune représente les variations simultanées de couleur et d'éclat d'une étoile double comprenant une composante froide invariable et

une composante chaude de couleur constante et d'éclat variable : en abscisses se trouve la couleur de l'objet résultant B — V, en ordonnées la différence entre la magnitude de l'objet résultant V et celle de l'étoile froide V_2. (Sur l'axe des ordonnées on a également à droite la différence de magnitudes des deux composantes $V_2 — V_1$. On voit que l'axe des abscisses $V_2 — V = o$ repré-



sente les étoiles doubles dont la composante froide est beaucoup plus brillante que la composante chaude, et qu'il n'existe aucune étoile double pour laquelle $V_2 — V$ est négatif). Les courbes ont été tracées pour diverses couleurs des composantes : le réseau complet peut s'obtenir par une translation parallèle à l'axe des B — V à partir du faisceau des courbes correspondant à une couleur déterminée de la composante froide ou de la composante chaude. Sur la figure 1 nous avons tracé seulement les faisceaux correspondant à toutes les étoiles doubles ayant une composante froide de type M_5 (courbes issues de P) et à toutes celles ayant une composante chaude du type B_0 (courbes convergeant en Q).

D'autre part nous disposons d'observations photoélectriques de *SS Cyg*, *AB Dra* et *SS Aur* sur la partie descendante de leurs courbes de lumière (nous manquons totalement d'observations au début des explosions) : ce sont les mesures faites dans les couleurs B et V de Johnson et Morgan en novembre 1953 avec la collaboration de M. F. Lenouvel à l'Observatoire de Haute-Provence. Pour chacune de ces étoiles nous avons tracé un graphique en portant en abscisses la couleur B — V et en ordonnées l'amplitude de la variation d'éclat $V_{min} - V$ (*fig.* 1).

Nous essayons d'identifier chacune des étoiles observées à l'un des couples représentés par les courbes du réseau, c'est-à-dire de superposer à l'une des courbes du réseau la courbe observée (B — V, $V_{min} - V$), que l'on peut déplacer parallèlement à l'axe des ordonnées : on trouve ainsi, en principe, si la superposition est possible, les types spectraux des deux composantes et leurs luminosités relatives au moment du minimim d'éclat.

Un examen rapide montre un bon accord qualitatif : en particulier s'expliquerait la très faible variation de couleur observée pour *SS Aur* et *SS Cyg* au voisinage du maximum d'éclat, pendant tout le temps que ces étoiles mettent à perdre deux magnitudes. Nous remarquons ensuite le comportement très différent de *SS Cyg* et *AB Dra :* la première semble montrer un excès de bleu lorsque son éclat diminue, ou un excès de rouge selon que l'on choisit deux composantes d'éclats très différents (la composante froide étant la plus brillante) ou d'éclats comparables. Les raies présentes dans le spectre qui influencent davantage le filtre B que le filtre V (raies de l'hydrogène principalement en absorption pour $V_{min} - V > 1,5$, en émission intense au minimum) peuvent modifier encore ces conclusions. Les seules mesures photoélectriques ne permettent donc pas de situer *SS Cyg*.

Par contre on peut affirmer que *AB Dra* a un excès de rouge au minimum par rapport à toute étoile double du type proposé : on pourrait interpréter ce résultat en supposant que la composante chaude de *AB Dra* se refroidit en même temps que son éclat diminue.

3° Nous ne disposons pas de mesures photoélectriques dans l'ultraviolet qui compléteraient heureusement les observations en B et V. Mais nous disposons pour *SS Cyg* de spectres pris simultanément avec ces observations et qui couvrent le domaine 3 300-6 000 Å.

Un dépouillement préliminaire semble montrer que *SS Cyg* a aux environs du maximum un excès d'ultraviolet par rapport à un objet composite comprenant deux étoiles normales.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

RELATIVITÉ. — *Définition d'un élément de longueur invariant et d'un tenseur antisymétrique qui généralise le vecteur unitaire de la tangente à une courbe, quand cette dernière est en mouvement.* Note (*) de M. **Émile Durand**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le système où une courbe C est au repos, on définit l'élément de cette courbe par le vecteur $\vec{dl} = \vec{\lambda}.dl$ où $\vec{\lambda}$ est le vecteur unitaire de la tangente à la courbe et dl la longueur de l'élément. D'une manière plus précise, si Δx_u avec $u = 1, 2, 3$, sont les composantes du vecteur $\vec{dl}$, on pose

$$(1) \qquad \Delta l^2 = \Delta x_u \, \Delta x^u = \delta_{uv} \, \Delta x^u \, \Delta x^v,$$

$$(2) \qquad \lambda^u = \frac{\Delta x^u}{\Delta l}, \qquad \text{d'où} \qquad \lambda_u \lambda^u = 1.$$

Quand la courbe est en mouvement et que l'on s'affranchit de la simultanéité, c'est-à-dire si l'on mesure les coordonnées des extrémités du vecteur $\vec{dl}$ à des instants qui diffèrent de Δt on est tenté de généraliser (1) sous forme d'invariant par $\Delta x_p \Delta x^p$ avec $\Delta x_4 = ic\,\Delta t$ et $p = 1, 2, 3, 4$; en fait cette expression ne convient pas car elle ne se réduit pas à (1) dans le système de repos et l'expérience montre que dans ce dernier système le Δl ne dépend pas de Δt.

Il est cependant facile de trouver la forme générale de (1) considéré comme un invariant, en appliquant la transformation de Lorentz. On trouve alors

$$(3) \qquad \begin{aligned} \Delta l^2 &= \Delta x_p \, \Delta x^p + c^{-2} \{ V_p \, \Delta x^p \}^2 \\ &= \{ \delta_{pq} + c^{-2} V_p V_q \} \, \Delta x^p \, \Delta x^q \\ &= -\frac{1}{2c^2} [\Delta x_p V_q - \Delta x_q V_p] [\Delta x^p V^q - \Delta x^q V^p]. \end{aligned}$$

La dernière des trois expressions de Δl^2 est très suggestive et nous invite à définir un tenseur unitaire antisymétrique λ^{pq} attaché à la courbe, par l'expression

$$(4) \qquad ic\lambda^{pq} = \frac{[\Delta x^p V^q - \Delta x^q V^p]}{\Delta l} = (\Delta l)^{-1} \begin{vmatrix} \Delta x^p & \Delta x^q \\ V^p & V^q \end{vmatrix}.$$

Quand la courbe est immobile, $V^u = 0$, $V^4 = ic$, d'où

$$(5) \qquad \lambda^{u4} = \frac{\Delta x^u}{\Delta l}, \qquad \lambda^{uv} = 0, \qquad \text{avec} \quad \Delta l = \sqrt{\Delta x_u \, \Delta x^u},$$

quel que soit le $\Delta x_4 = ic\,\Delta t$.

On voit que (4) généralise la définition du vecteur unitaire de la tangente à une courbe ; dans le système de repos, les trois composantes de $\vec{\lambda}$ sont en fait

les trois composantes de temps du tenseur λ^{pq}, alors que l'on aurait plutôt pensé *a priori* que c'était les trois composantes d'espace d'un quadrivecteur.

En vertu de (3) et (4), on peut écrire

$$\frac{1}{2}\lambda_{pq}\lambda^{pq} = 1, \qquad (6)$$

ce qui justifie le nom de tenseur unitaire de la tangente à la courbe.

On comparera la définition de Δl que nous donnons ici aux définitions de ΔS et de Δv, que nous avons données dans deux récentes Notes ([1]), ([2]); tous ces éléments de longueur, de surface, de volume, sont des invariants.

En prenant le dual de (4), et par multiplication contractée avec V_q, on obtient la relation

$$V_q \overline{\lambda^{pq}} = 0 \quad \text{ou} \quad \begin{cases} ic\vec{\mu} = [\vec{\lambda} \times \vec{v}], \\ (\vec{v}.\vec{\mu}) = 0, \end{cases} \qquad (7)$$

en définissant les deux vecteurs d'espace $\vec{\lambda}$ et $\vec{\mu}$ par $\lambda^w = \lambda^{w4}$ et $\mu^w = \lambda^{uv}$. Cette relation (7) est d'ailleurs caractéristique de tous les tenseurs antisymétriques dont les composantes d'espace sont nulles dans le système de repos. On peut donc n'introduire dans les calculs que les composantes de l'un de ces vecteurs, par exemple $\vec{\lambda}$, puisque l'autre s'exprime en fonction du premier; mais dans l'exposé des théories générales, il est infiniment plus commode d'utiliser l'expression tensorielle avec λ^{pq}.

Pour généraliser l'expression $dl^u = \lambda^u\, dl$, nous définirons dl^{pq} par

$$dl^{pq} = \lambda^{pq}\, dl \qquad (p, q = 1, 2, 3, 4). \qquad (8)$$

Quand on se place dans le cas de la simultanéité, l'expression (1) de Δl prend la forme

$$\Delta l^2 = \Delta x_u \Delta x^u + \frac{\beta_u \beta_v}{1 - \beta^2} \Delta x^u \Delta x^v. \qquad (9)$$

Si, en particulier, la vitesse $\vec{v}$ et l'élément $\vec{dl}$ sont dirigés suivant l'axe des z, on a

$$\Delta l = \frac{\Delta z}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \Delta z_0 = \Delta l_0. \qquad (10)$$

Dans ce dernier cas, on sait que l'on appelle habituellement « longueur de l'élément » la quantité Δz et cette dernière n'est pas un invariant puisque $\Delta z = \sqrt{1 - \beta^2}\,\Delta z_0$; cette définition entraîne le phénomène dit de la « contraction des longueurs ». Les définitions que nous proposons ne modifient en rien le fond des choses, mais elles introduisent un formalisme différent qui paraît mieux adapté à l'expression des lois physiques. Nous allons donner quelques exemples d'application de λ^{pq} et de Δl, en électromagnétisme.

Avec la définition suivante pour le courant total à travers une surface en mouvement

$$\mathcal{J}_0 = \int_S J_q n^q \, ds, \tag{11}$$

le théorème d'Ampère, pour une courbe en mouvement, s'écrit

$$\frac{1}{2}\int_C B_{pq}\overline{\lambda^{pq}}\, dl = \mu_0 \mathcal{J}_0, \qquad \text{avec} \begin{cases} B_{uv} = B_w, \\ icB_{w4} = E_w, \end{cases} \tag{12}$$

pour des champs permanents, soit, sous forme vectorielle et en tenant compte de (7)

$$\int_C \left(\left\{\vec{B} - c^{-2}\left[\vec{v} \times \vec{E}\right]\right\}.\vec{\lambda}\right) dl = \mu_0 \mathcal{J}_0. \tag{13}$$

Une autre formule, très importante pour l'étude des forces éléctromotrices d'induction dans les corps en mouvement, valable quand les phénomènes ne dépendent pas du temps dans le système de repos, s'écrit

$$\frac{ic}{2}\int_1^2 B_{pq}\lambda^{pq}\, dl = \{V_q A^q\}_1^2 \qquad (A^q, \text{ quadripotentiel}) \tag{14}$$

soit, sous forme vectorielle

$$\int_1^2 \left(\left\{\vec{E} + \left[\vec{v} \times \vec{B}\right]\right\}\vec{\lambda}\right) dl = \left\{\frac{\left(\vec{v}.\vec{A}\right) - V}{\sqrt{1-\beta^2}}\right\}_1^2. \tag{15}$$

Quand $\vec{v} = 0$, cette dernière expression se réduit à l'expression classique

$$\int_1^2 \left(\vec{E}\, \vec{dl}\right) = V_1 - V_2$$

suivant laquelle la différence de potentiel entre deux points est égale à la circulation du champ entre ces deux points. [Noter que dans (15), $\vec{\lambda}$ n'est pas égal au $\vec{\lambda}_0$ du système de repos].

Nous nous limiterons à ces quelques exemples simples, mais toutes les formules de la physique qui contiennent le vecteur unitaire $\vec{\lambda}$ et l'élément *dl* dans les corps au repos, peuvent être généralisés sans difficulté avec nos tenseurs *dl* et λ^{pq}.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) E. Durand, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 354.

(2) E. Durand, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 480.

ÉLECTRICITÉ. — *Mesure de l'état hygrométrique des gaz au moyen de résistances hygrométriques.* Note (*) de MM. **Jean Coulon** et **Georges Gayrard**, transmise par M. Charles Camichel.

Dans une précédente Note [1], nous avons décrit des résistances détectrices d'humidité. Nous avons montré que leur conductibilité de surface varie avec la teneur en eau des produits de contact et qu'à l'aide d'un mégohmètre convenable, on obtient la valeur de l'humidité par lecture directe.

On conçoit que, dans le cas des gaz, la mesure devienne plus délicate. En effet, pour des corps humides, la masse d'eau occupe un volume non négligeable devant le volume total, mais dans le cas des gaz, le volume d'eau est négligeable, dès que le gaz n'est pas saturé. La quantité d'eau susceptible d'humidifier la plaque est tellement faible qu'on parvient à des résistances considérables (de l'ordre de quelques centaines de mégohms).

Cependant, dans ce cas même, il est possible d'obtenir une mesure en agissant de la manière suivante :

Une résistance hygrométrique ayant été préparée suivant le processus décrit, on étale sur la face active une solution de chlorure de lithium de faible concentration.

L'ensemble est recuit au four électrique de façon à permettre le dépôt et la fixation des particules de chlorure de lithium dans les pores de la surface meulée.

A noter que le chlorure de lithium peut être remplacé par d'autres composés du lithium (bromure ou iodure).

Si l'on examine la surface active à l'aide d'un dispositif grossissant, en éclairant fortement la face non active du support transparent, on note une série de points noirâtres, assez régulièrement distribués (ce sont les grains de silicate) entre lesquels se répartissent les particules très claires de chlorure de lithium.

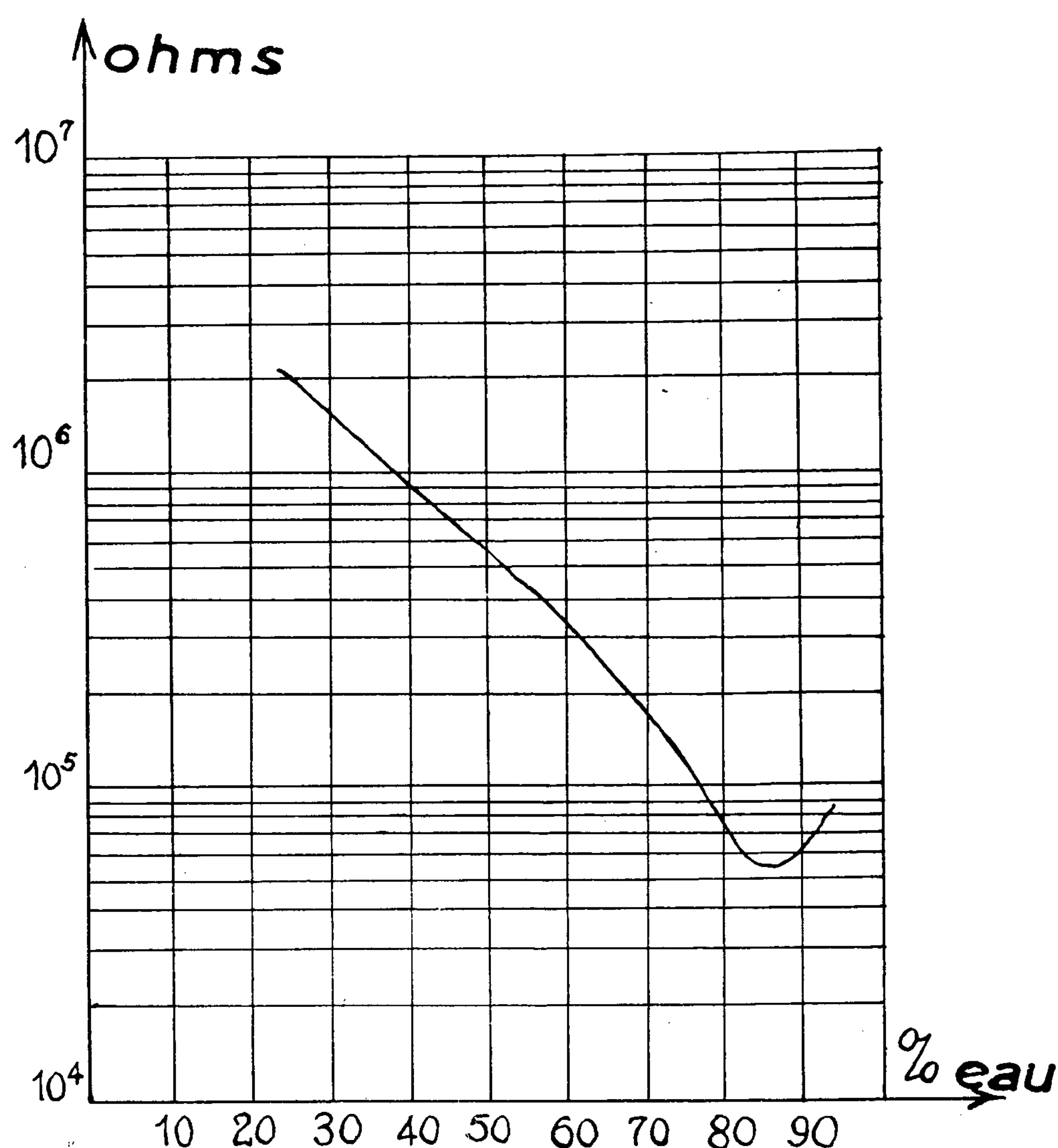
Au contact de la vapeur d'eau du gaz (air par exemple), le chlorure de lithium se dissout, et suivant la concentration de la solution initiale, la rosée apparaît sur la surface active pour une valeur plus ou moins élevée de la teneur hygrométrique du gaz.

Pour les teneurs inférieures, la surface devient plus ou moins conductrice, et l'on obtient encore une résistance à coefficient hygrométrique négatif.

Il est absolument nécessaire d'éviter l'électrolyse du chlorure de lithium,

afin de maintenir la concentration constante. Cela nécessite l'emploi d'une alimentation alternative stabilisée. L'un d'entre nous (²) a proposé un dispositif régulateur de tensions alternatives utilisable dans ce cas.

Le coefficient hygrométrique négatif est beaucoup plus important que le coefficient de température, dont l'influence est négligeable à condition de limiter les mesures à une plage de températures de l'ordre de 30° C. Pour opérer dans une gamme plus importante, il y a lieu d'effectuer une correction automatique à l'aide de résistances appropriées.



De telles résistances nous ont permis d'effectuer des mesures en concordance avec celles données par les dispositifs classiques entre — 15 et 80° C.

L'étalonnage s'effectue à partir des indications d'un hygromètre de laboratoire. La courbe représentée sur la figure donne, pour une concentration donnée de chlorure de lithium, la valeur de la résistance en fonction de l'humidité lue au psychromètre. On note la température à laquelle l'étalonnage a été effectué.

Le minimum de résistance apparaît au moment où l'on aperçoit la rosée sur la face active de la résistance.

Si l'on fait varier la température, on obtient une famille de courbes qui se confondent pratiquement jusqu'au voisinage du minimum pour des écarts de température de $\pm$ 15° C. Pour une température donnée, et pour des concentrations variables, on obtient une famille de courbes dont les minima (apparition de la rosée) se produisent entre 80 et 97 % d'humidité.

On note que plus la concentration est faible, plus le minimum se rapproche de 100 %.

Par contre, si l'on désire mesurer des teneurs très faibles, il y a intérêt à augmenter la concentration de départ.

Si l'on désire effectuer des mesures en milieux très humides (étuves par exemple ou l'humidité est voisine de 100 %), on peut même utiliser des résistances sans préparation.

Nous avons également réalisé une résistance à point de rosée :

Dans la matière active, nous avons noyé un petit conducteur en cuivre parcouru par le courant fourni par une source à tension constante. Le courant dépend de l'humidité ambiante et de la concentration en chlorure de lithium, et l'échauffement par effet Joule dépend en définitive de l'humidité. Le mécanisme est le suivant :

Lorsqu'on branche la résistance sur la source, un courant assez intense circule, et il y a évaporation. Plus l'eau s'évapore, moins la matière est conductrice, et l'on parvient en définitive à un équilibre qui se produit lorsque le point de rosée est atteint. A ce moment, la température de la plaque est spécifique de l'humidité ambiante. L'inconvénient dans ce cas est le suivant : une mesure de température étant nécessaire, l'intérêt de la mesure directe disparaît.

Dans les deux cas :

1° Résistances préparées avec apport d'une solution de chlorure de lithium de concentration variable,

2° Résistances à point de rosée,

on obtient toujours des dispositifs stables, fidèles et d'inertie très faible,

les résistances sont toujours aisément reproductibles,

Dans le premier cas, associées à un mégohmètre, elles donnent l'humidité par lecture directe.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2120.

(2) *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1298.

MAGNÉTISME. — *Relaxation paramagnétique spin-réseau dans un semi-conducteur.* Note (*) de MM. **Anatole Abragam** et **Jean Combrisson**, transmise par M. Francis Perrin.

Une étude détaillée de la relaxation paramagnétique des atomes d'arsenic introduits dans le silicium a permis de mettre en évidence un mécanisme de relaxation complexe correspondant à l'existence de plusieurs temps de relaxation très longs. Les différents paramètres caractérisant ce mécanisme ont été déterminés.

Pour vérifier les possibilités de polarisation nucléaire par une méthode proposée précédemment ([1]) nous avons été conduits à étudier en détail les processus de relaxation dans la résonance paramagnétique des atomes d'arsenic introduits comme impuretés (10^{17} centres/cm^3) dans un cristal de silicium ([2]), ([3]).

Nos expériences ont été faites à une température de 2° K environ et à une fréquence de 9 000 MHz ($H_0 \sim 3\,000$ gauss). Le spin de ^{75}As étant 3/2, quatre raies de résonance sont observées. Le phénomène présente un certain nombre de caractéristiques remarquables.

1° Faiblesse de l'interaction spin-réseau qui se manifeste par :

a. Saturation de l'absorption χ'' même pour des valeurs très faibles du champ H.F., d'où nécessité pratique d'observer la dispersion χ'.

b. Même ainsi, nécessité après passage sur une raie d'attendre plusieurs minutes avant d'observer de nouveau un signal comparable.

c. Possibilité de polariser les spins dans un champ élevé (9 000 gauss) puis d'observer en revenant rapidement à $H_0 = 3\,000$ gauss un signal plus important qui correspond au facteur de Boltzmann du champ élevé.

2° *Caractère complexe de la relaxation spin-réseau.* — *a.* Nous avons observé que les deux raies extrêmes étaient systématiquement plus petites que les deux raies médianes. Cette différence a été attribuée à une croissance plus lente des raies extrêmes par suite d'un mécanisme de relaxation différent de celui des raies médianes. Nous avons effectivement observé l'égalité des quatre raies lorsque l'échantillon restait suffisamment longtemps (40 mn) dans le champ H_0.

b. Nous avons envisagé l'existence simultanée de deux mécanismes de relaxation ([4]).

α. Le renversement du spin électronique sans changement du spin nucléaire (relaxation électronique habituelle).

β. Le renversement simultané en sens inverses du spin électronique et du spin nucléaire (flip-flop) par suite de la modulation de l'interaction hyperfine $A\vec{I}.\vec{S}$ par les vibrations du réseau cristallin (*fig.* 1). Soit W la probabilité par unité de temps des transitions *a′ a*, *b′ b*, *c′ c*, *d′ d*. Les probabilités des transitions *ab′*, *bc′*, *cd′* sont respectivement λW, $(4/3)\lambda W$, λW où λ est un coeffi-

cient sans dimension qui dépend de l'importance respective des deux mécanismes de relaxation.

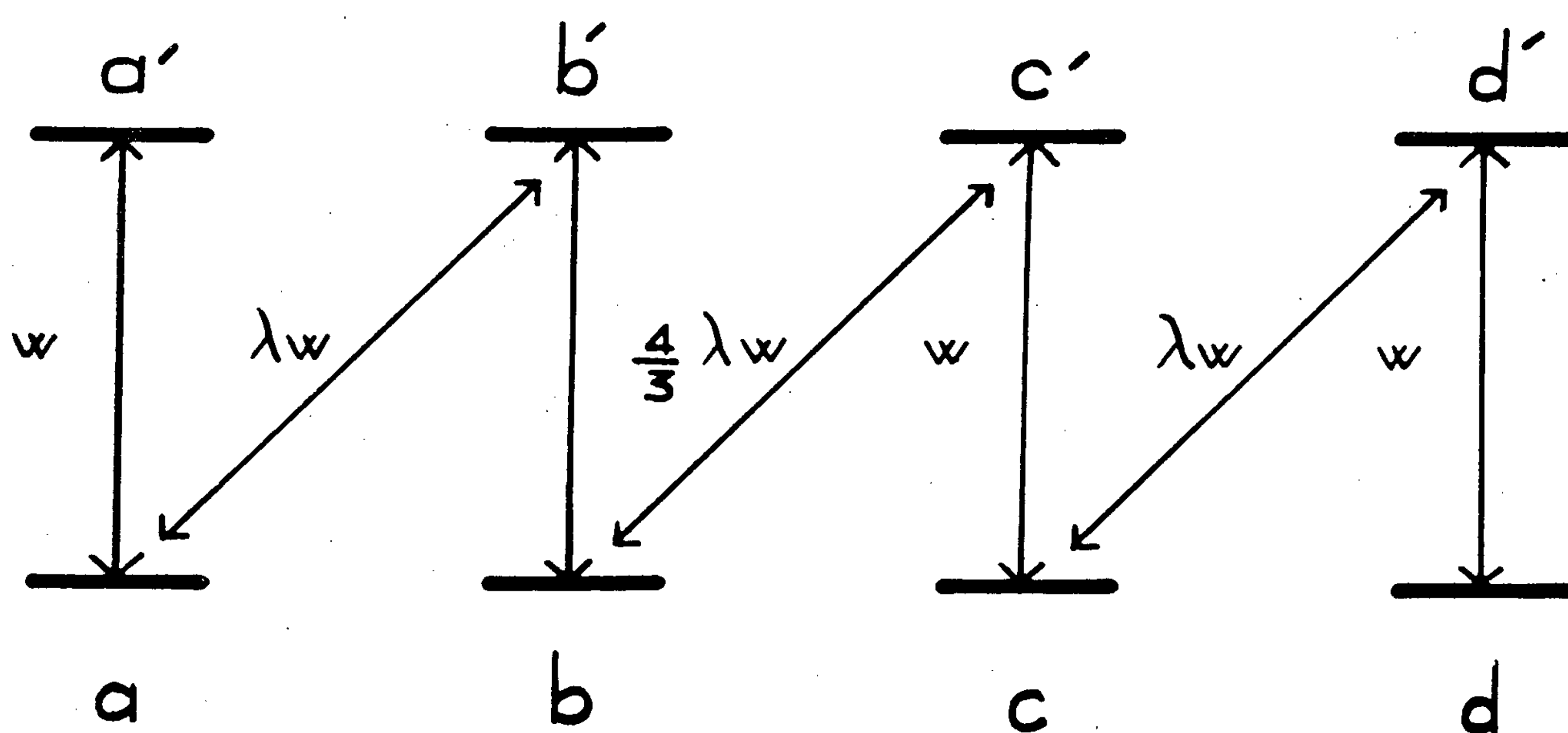


Fig. 1.

c. Si l'échantillon après un séjour prolongé dans un champ nul est placé dans le champ H_0 pendant un temps t tel que $Wt \ll 1$ on montre facilement que le rapport raies extrêmes sur raies médianes :

$$\frac{E(t)}{M(t)} \simeq \frac{6+3\lambda}{6+7\lambda}.$$

Expérimentalement

$$\lim_{t \to 0} \frac{E(t)}{M(t)} \sim 0,6, \qquad \text{d'où} \qquad \lambda \sim 2.$$

d. Pour confirmer cette hypothèse nous avons observé la croissance d'une raie extrême dans les conditions suivantes :

α. L'échantillon après être resté longtemps dans un champ nul est placé pendant un temps $t(Wt \ll 1)$ dans le champ H_0. Soit $E_\alpha(t)$ la hauteur de la première raie.

β. L'échantillon étant resté très longtemps dans le champ H_0 on sature la première raie puis on observe sa valeur $E_\beta(t)$ t secondes plus tard. On montre que

$$\frac{E_\alpha(t)}{E_\beta(t)} = \frac{4+2\lambda}{4+\lambda}.$$

Cette expérience conduit aussi à une valeur de λ de l'ordre de 2.

e. Pour déterminer W, on compare la taille de la première raie après un séjour t bref dans le champ H_0, avec sa taille définitive atteinte après un séjour très long dans H_0.

On montre facilement que

$$\frac{E(t)}{E(\infty)} \sim (2+\lambda)Wt.$$

L'expérience donne $1/W \sim 20$ mn, ce qui justifie de prendre dans les expériences précédentes $t = 2$ mn.

f. Ce mécanisme de relaxation conduit à une polarisation spontanée des noyaux d'arsenic dans un champ élevé.

Cette polarisation $P_1 = \langle I_z \rangle / I$, en fonction du temps t passé dans le champ H_0, part de zéro, passe par un maximum puis retombe à zéro à l'équilibre. Avec les valeurs choisies de λ et de W on trouve que $P_{1\,max} \sim 0,15 \text{ th } \beta H_0/kT$ atteint pour t de l'ordre de 10 mn. Pour $t = 1$ h, P_1 est encore $0,1 \text{ th } \beta H_0/kT$.

La polarisation quadrupolaire $P_2 = \langle 3I_z^2 - I(I+1) \rangle / I(I+1)$ est constamment nulle ce qui rend ce phénomène impropre à l'observation de l'anisotropie du rayonnement des noyaux radioactifs.

3° Une étude expérimentale sommaire montre que le temps de relaxation ne dépend pas de H_0 d'une façon critique. En particulier entre 1 000 et 10 000 gauss une variation de W en H_0^2 est exclue. Par contre la variation avec la température est très rapide : les ordres de grandeur des temps de relaxation sont : 1 s vers 8°K, 1 mn à 4°K.

4° La nécessité de comparer les lectures de l'appareil faites à des intervalles de temps importants est une sérieuse difficulté. Nous avons pu éliminer l'influence des variations de gain de l'appareil en utilisant un signal de résonance de référence (D. P. P. H.). Toutefois la variation très rapide des temps de relaxation spin-réseau avec la température exigerait pour une étude plus quantitative un contrôle très rigoureux de la température. Par ailleurs il est probable que des échantillons de différentes origines, contenant un nombre d'impuretés différent présenteraient des temps de relaxation différents.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) A. ABRAGAM, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1720.

(2) R. C. FLETCHER, W. A. YAGER, G. L. PEARSON et E. R. MERRITT, *Phys. Rev.*, **95**, 1954, p. 844.

(3) A. HONIG et J. COMBRISSON, *Phys. Rev.*, **102**, 1956, p. 917.

(4) Considéré aussi indépendamment par Pines, Bardeen, Slichter et par Solomon.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Sur un dispositif photoélectrique pour mesures polarimétriques*. Note (*) de M. **RAYMOND BIREBENT**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur a réalisé un dispositif photoélectrique permettant le réglage d'un polarimètre, dispositif qui présente l'avantage de rendre les mesures possibles avec des rayonnements pour lesquels la sensibilité de l'œil est très faible et d'éviter la diminution de précision résultant de la fatigue oculaire.

Quand on veut étendre les mesures polarimétriques dans les régions spectrales pour lesquelles l'œil ne présente qu'une sensibilité réduite,

l'appréciation visuelle de l'égalité d'éclairement des deux plages devient difficile. Par ailleurs, dans le cas d'observation prolongée, la précision décroît du fait de la fatigue de l'œil.

C'est pourquoi, il a paru intéressant d'étudier un dispositif de réglage photoélectrique qui remédierait à ces inconvénients, tout en étant d'une réalisation simple et adaptable à un polarimètre sans nécessiter aucune modification de celui-ci.

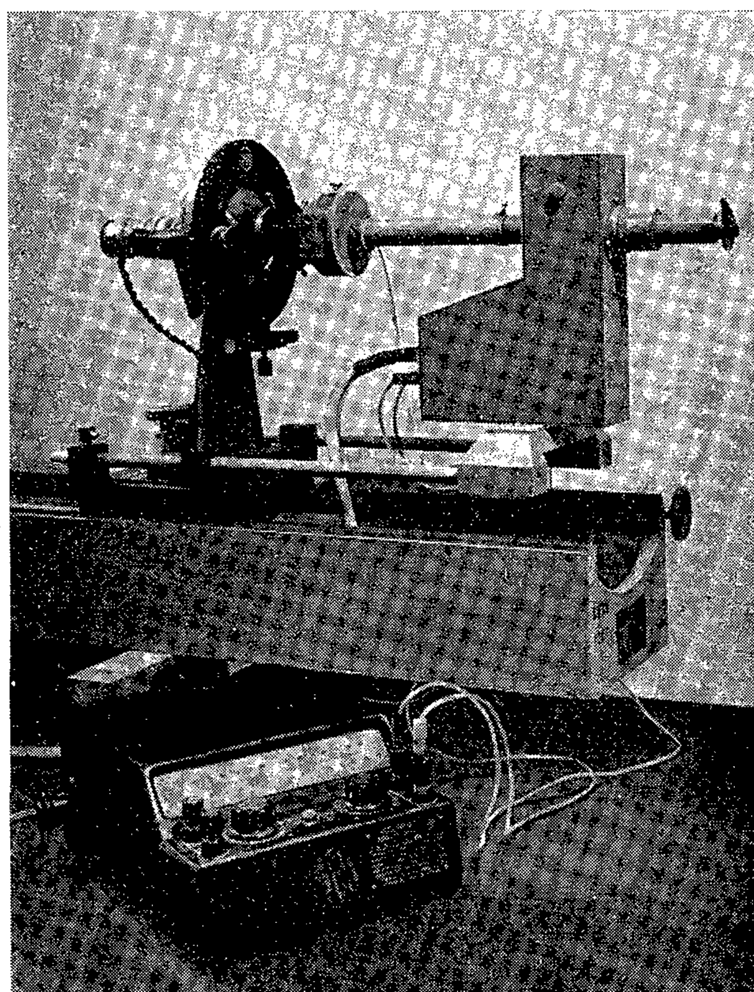


Fig. 1

La figure 1 montre l'appareil que nous avons réalisé monté sur l'analyseur d'un banc polarimétrique Jobin et Yvon. Le principe en est le suivant : une lentille convergente L_1 (*fig.* 2) qui peut être animée d'un mouvement de va et vient dans une direction perpendiculaire à l'axe optique, projette alternativement l'image de chacune des deux plages sur un diaphragme D percé d'une ouverture rectangulaire. La lentille L_2 et le prisme à réflexion totale P donnent une image réelle de cette ouverture sur la photocathode d'un multiplicateur d'électrons RCA 931 A.

Une alimentation stabilisée fournit la tension nécessaire au fonctionnement du multiplicateur dont le circuit comprend un galvanomètre à plusieurs calibres. Si les deux plages ont le même éclairement, le courant photoélectrique aura la même intensité, quelle que soit la plage dont l'image est projetée sur D. Le réglage consiste donc à faire tourner l'analyseur jusqu'à ce que le déplacement de L_1 n'entraîne aucun déplacement du spot du galvanomètre.

Le basculement du prisme P commandé par un bouton extérieur et la substitution d'une ouverture circulaire à l'ouverture rectangulaire du diaphragme D, permettent, si on le désire, de revenir à l'observation visuelle, grâce à l'oculaire Oc et à la lentille L_3.

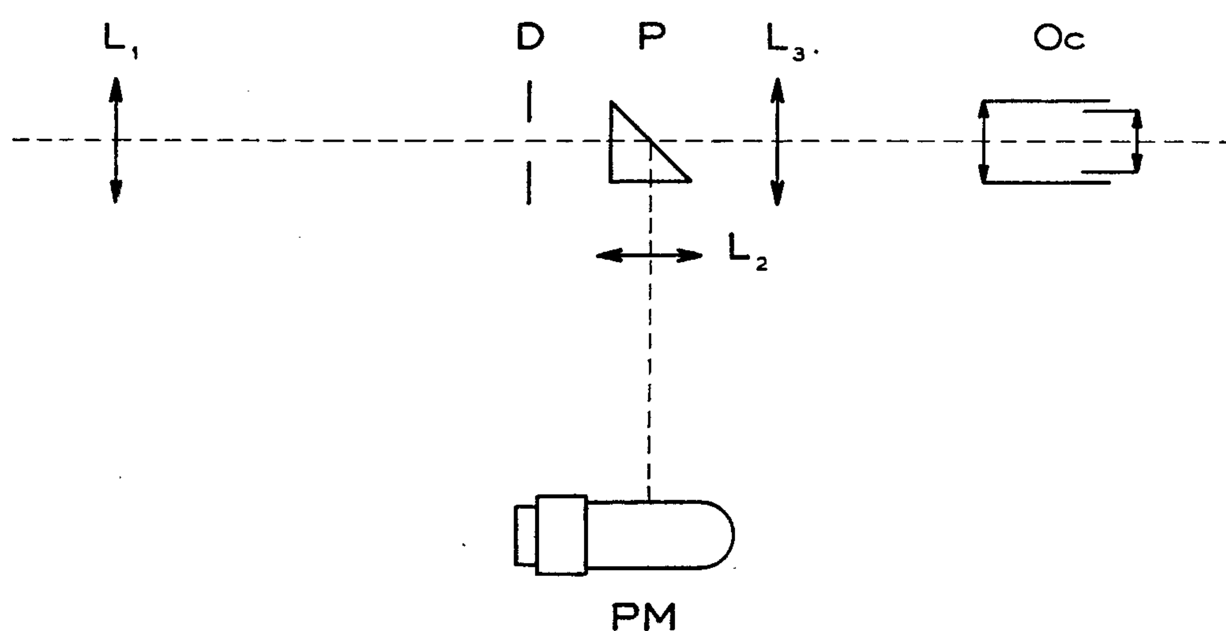


Fig. 2.

Il convient enfin de signaler que pour le réglage photoélectrique on a intérêt, surtout dans le cas d'éclairement faible, à donner à l'angle de pénombre une valeur supérieure à celle généralement adoptée pour le réglage visuel.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

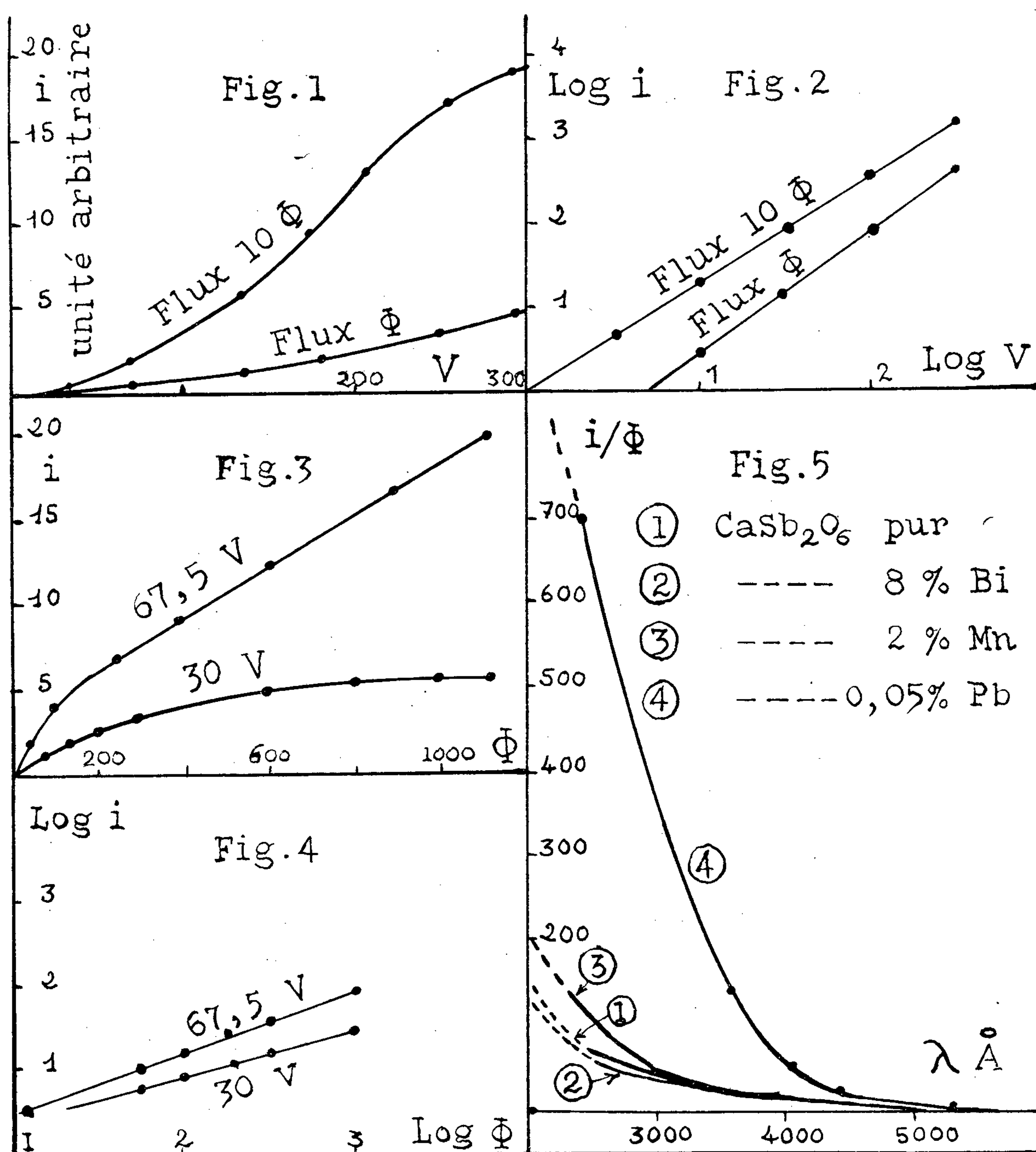
PHOTOCONDUCTIBILITÉ. — *Photoconductibilité du métaantimoniate de calcium.* Note (*) de MM. **Joseph Janin** et **Louis Cotton**, transmise par M. Jean Cabannes.

On a étudié la photoconductibilité du métaantimoniate de calcium pur et celle des substances luminescentes obtenues en activant ce composé par le bismuth, par le manganèse et par le plomb.

Le produit est disposé entre une grille et un disque de laiton nickelé sous la forme d'une couche mince préparée par sédimentation (épaisseur voisine de 0,3 mm, surface 415 mm²) ou d'une pastille d'épaisseur 2 mm obtenue par compression dans une matrice. La cellule de mesure ainsi constituée est placée dans une ampoule reliée à une installation de vide. Elle reçoit le rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure à basse ou moyenne pression munie de filtres convenables. Le flux incident est mesuré en substituant à la cellule un photomultiplicateur IP 28 alimenté sous faible tension; il a pour valeur $\Phi = 3{,}5$ μW pour la radiation 3 650 Å.

Le photocourant, dont l'intensité est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-14} A, est amplifié à l'aide d'un tube électromètre Mazda 6 196. L'ensemble cellule, source de tension, électromètre est enfermé dans une enceinte blindée parfaitement étanche.

Afin de réduire la polarisation du diélectrique étudié, on utilise un



flux assez faible et un champ peu intense. En outre, on prend soin de dépolariser la substance après chaque mesure en la soumettant à une tension inverse et en l'irradiant dans des conditions identiques à celles de la mesure.

Les figures 1 et 2 représentent, dans le cas du métaantimoniate de calcium non activé, les variations du photocourant *i* avec la tension appliquée V pour deux valeurs Φ et 10 Φ du flux incident (radiation 3 650 Å).

On voit que la relation entre i et V est de la forme $i = kV^n$ ($n = 1,48$ pour le flux Φ, $n = 1,27$ pour 10 Φ). Les variations de l'intensité en fonction du flux sont représentées sur les figures 3 et 4; on déduit des courbes 4 la relation approchée $i = K\Phi^n$ ($n = 0,55$ pour V = 30 V; $n = 0,64$ pour V = 67,5 V) (1).

Les courbes de la figure 5 donnent pour différentes radiations excitatrices la valeur du photocourant rapportée au même flux incident (tension 67,5 V); elles montrent que la présence de bismuth ou de manganèse modifie peu la photoconductibilité du métaantimoniate de calcium, alors qu'une faible quantité de plomb l'accroît notablement. Si l'on tient compte des propriétés optiques décrites par ailleurs (2), on aboutit aux conclusions suivantes :

1° La luminescence de $CaSb_2O_6$(Pb) s'accompagne d'un transfert d'électrons des centres à la bande de conductibilité. Il n'en est pas de même avec les activateurs Mn et Bi, et, dans ce dernier cas, le mécanisme électronique est limité au centre luminogène.

2° Il existe dans la bande interdite des niveaux inactifs en luminescence, probablement liés pour la plupart aux défauts du réseau de base; ces niveaux sont responsables de la sensibilité aux radiations de grande longueur d'onde (*fig.* 5).

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) Une relation de ce type peut s'interpréter par une répartition exponentielle de pièges (Rose, *R. C. A. Rev.*, **12**, 1951, p. 362). Elle s'applique également à certains sulfures (Forgue, Goodrich et Cope, *ibid.*, p. 335; Smith, *ibid.*, p. 350; Bube, *Proc. I. R. E.*, **43**, 1955, p. 1836).

(2) J. Janin et R. Bernard, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 614; *J. Phy. Rad.* (sous presse); Bernard, *Thèse*, Lyon, 1956.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur l'existence probable de corps radioactifs inconnus à émission α de très faibles parcours.* Note (*) de M. **René Coppens**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Certaines solutions de sels de fer, imprégnant les émulsions photographiques nucléaires, donnent naissance à des rayons α de très faibles parcours (3 ou 4 μ, 10 et 14 μ) ce qui permet d'émettre l'hypothèse de l'existence de radioactivités α inconnues.

Le travail, sommairement exposé ci-après, a été poursuivi, pendant plusieurs années, sous la direction de Mme Joliot-Curie et sa publication est un hommage à sa mémoire.

Il a pour but de montrer l'existence de rayons α de très faibles parcours et non identifiés. Des minerais de fer ont été attaqués par l'acide chlorhy-

drique concentré et chaud ou par l'eau régale. La liqueur obtenue filtrée, a eu son pH ramené au voisinage de 7 par de la soude.

Des plaques photographiques nucléaires ont été plongées pendant 30 mn dans ces solutions. Le séchage a duré environ 30 mn et le développement a eu lieu, au minimum, 24 h après. La durée de l'imprégnation et du séchage a donc été courte par rapport à celle de la pose. Elle n'a pas cependant été toujours négligeable et a pu entraîner quelques fluctuations dans les longueurs des trajectoires des particules α émises.

Après développement, les plaques nucléaires ont été dépouillées au microscope avec objectif à immersion pour rechercher les traces des rayons α émis à l'intérieur même de l'émulsion. Seules les trajectoires ne touchant aucune des surfaces de l'émulsion ont été prises en considération et les expériences ont toujours été faites avec des émulsions choisies ne contenant pas de traces de thorium. De nombreuses mesures nous ont conduit aux résultats suivants :

1. Avec certaines solutions on peut voir, à l'intérieur des émulsions, des trajectoires dont les longueurs sont caractérisées et se situent aux environs de 3 ou 4 μ, de 10 et 14 μ, ce qui correspond approximativement à des parcours dans l'air de 0,54 ou 0,72 cm, 1,8 et 2,5 cm et laisse supposer l'existence d'au moins trois éléments radioactifs non identifiés.

2. Des minerais de fer de provenances diverses ont été examinés de cette façon, mais tous ne donnent pas les émissions observées précédemment. Si l'on admet que la composition isotopique du fer naturel est constante quelle qu'en soit l'origine, on élimine ainsi la possibilité d'une radioactivité de certains isotopes du fer. L'activité serait due à des corps étrangers entraînés par le fer et n'entrant pas dans la composition de tous les minerais.

3. Certaines solutions ont donné seulement une émission de rayons α très courts (3 et 4 μ). Le ou les corps qui les émettent peuvent donc exister seuls et sont indépendants des deux autres.

4. Des expériences faites avec un autre métal, le zinc, ont été entièrement négatives.

5. Des essais d'évaluation grossière de la période ont été tentés. Une plaque immergée dans une solution fraîche a montré l'existence de traces courtes, tandis qu'une autre plaque, immergée dans la même solution, trois semaines après, n'a plus montré de traces. Une deuxième série d'essais avec des plaques plongées 30 mn dans une même solution mais développées au bout de temps variant de 1 à 20 jours a montré que le nombre des traces de 3 ou 4 μ augmentait et que celui des traces de 10 et 14 μ restait stationnaire.

Le problème est donc loin d'être résolu, mais il semble, dès maintenant possible de tirer les conclusions suivantes :

Il existe des corps radioactifs non identifiés qui émettent des rayons α de très faibles parcours (0,6 à 0,7 *cm*, 1,8 *et* 2,5 *cm*). *Ces corps existent dans certains minerais de fer mais pas dans tous, ce qui élimine la possibilité d'attribuer cette activité à des isotopes du fer* (*en admettant naturellement la constance de la constitution isotopique des corps naturels*). *L'émetteur des α de* 0,6 *ou* 0,7 *cm peut exister seul. Sa période serait plus longue que celle des autres émetteurs qui pourrait n'être que de quelques heures ou quelques jours.*

(*) Séance du 23 juillet 1956.

RADIOACTIVITÉ. — *Radioactivité de l'air et des précipitations.* Note (*) de M. **Hubert Garrigue**, transmise par M. Jean Cabannes.

Depuis le 31 mai 1956, toutes les précipitations, au sommet du Puy-de-Dôme, sont souillées de produits radioactifs artificiels. La prospection en vol du 15 juin confirme ces résultats.

L'on poursuit cette étude, soit en vol, jusqu'à 6 000 m d'altitude, pour l'air libre, soit en station fixe (sommet du Puy-de-Dôme, 1 450 m). On recherche principalement les particules radioactives en provenance de réactions nucléaires à la surface du globe.

Pour l'air libre, l'on recueille les résultats par filtrage, on bien l'on capte les particules par le système de doublet sous haute tension continue ou par le moyen du dispositif de précipitation par l'effet couronne.

Quant aux précipitations, elles sont filtrées, ou bien évaporées à siccité.

Dans les deux cas, les résidus ou les particules sont ensuite analysés soit à la chambre d'ionisation, soit aux compteurs.

Voici les principaux résultats obtenus.

Date.	Essai.	Altitude (m).	Procédé.	Radioactivité artificielle.
14-5-1956..........	Vol	4 000	Doublet H. T.	Traces
28-5-1956..........	»	3 400	»	Traces
31-5-1956..........	Pluie	1 450 (**)	Évaporation	1 A (*), période 20 jours
5-6-1956..........	»	»	»	{ 0,1 A, » 20 h { 2 A, » 20 jours
7-6-1956..........	Neige	1 400 (***)	»	1 A, » 60 jours
12-6-1956..........	Vol	5 800	Doublet H. T.	Non décelable
15-6-1956..........	»	4 000	Effet couronne	0,1 A. période 40 jours
3-7-1956..........	»	2 900	Doublet H. T.	Non décelable
10-7-1956..........	Pluie	1 450	Évaporation	Traces
18-7-1956..........	»	1 450	»	{ 0,1 A, période 2 h { 3 A, » 20 jours

(*) A représente l'équivalent en nombre d'atomes émetteurs de rayons β de moyenne énergie, par centrimètre cube d'atmosphère libre, pour la période apparente mesurée.

(**) Au sommet du Puy-de-Dôme.

(***) Dans la région du Massif du Sancy, Puy-de-Dôme

Ces valeurs sont nettement plus élevées, dans leur ensemble, que celles qui ont été détectées dans les mêmes conditions, depuis les premières explosions atomiques a la surface du globe jusqu'à ce jour. En plus, il faut tenir compte du lavage de l'atmosphère par les pluies; ce dernier point explique d'ailleurs, les résultats négatifs des vols de prospection des 12 juin et 3 juillet 1956.

Ces valeurs ne présentent à première vue aucun danger immédiat pour la vie à la surface du globe. Cependant, l'effet de lavage intense de l'atmosphère par les précipitations produit en définitive une concentration, sur les zones de haute pluviosité, des souillures radioactives répandues dans toute l'atmosphère, lesquelles sont en grande partie fixées sur le sol sans être entraînées par le ruissellement. Ce fait doit intéresser particulièrement la végétation.

Il est à remarquer également que ces valeurs doivent correspondre à des teneurs plus grandes à l'altitude des cirrus et qu'ainsi, l'intensité des phénomènes d'ionisation qu'elles procurent n'est plus très éloignée de l'effet propre aux rayons cosmiques. Ceci peut donc apporter des perturbations dans la formation des nuages élevés et, comme conséquence, dans l'allure de la météorologie d'une région plus ou moins étendue.

Il faut noter toutefois que la pluviosité du mois de juin 1956 (au sommet du Puy-de-Dôme), n'atteint que les deux tiers de la normale, celle de juillet la dépassera quelque peu, le total des précipitations jusqu'à ce jour (20 juillet) atteignant la normale pour le mois entier. Par contre, la température moyenne, en juin, est plus froide de 2,6° C. (¹).

Le mauvais temps de cette période reste donc à peu près dans la normale — du moins pour le sommet du Puy-de-Dôme — et il ne semble pas que l'on soit en droit d'incriminer les souillures radioactives de l'atmosphère comme en étant les responsables.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(¹) Renseignements communiqués par les services de la Météorologie Nationale au sommet du Puy-de-Dôme.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *L'élimination du bioxyde d'azote dans le gaz de four à coke.* Note (*) de M. **Bernard Lefrançois**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le gaz de four à coke provenant de la pyrogénation de la houille vers 1000° renferme, en plus des constituants habituels (en volume $H_2 = 60\%$, $CO_2 = 1,4\%$, $CO = 6\%$, $N_2 = 6,2\%$. $CH_4 = 23,8\%$, $CnHm = 2,6\%$) de très faibles quantités d'oxygène et de vapeurs nitreuses. Celles-ci favorisent la production de résines par réaction avec des dioléfines conjuguées, le cyclopentadiène par exemple, résines qui donnent lieu à des bouchages

de conduites, notamment dans les appareils de liquéfaction chargés de séparer industriellement les constituants des gaz de four. Il y a donc intérêt à éliminer les vapeurs nitreuses du gaz de four et différents procédés ont été proposés, tels que l'utilisation de chambres (ou capacités) dans lesquelles les résines formées sont susceptibles de se déposer. Certains points restent encore obscurs dans le fonctionnement de ces capacités. L'étude dont il est fait mention ci-dessous a pour but d'apporter quelques précisions sur ce sujet : elle se rapporte spécialement à l'action des vapeurs nitreuses sur le cyclopentadiène présent dans le gaz de four en plus ou moins grande quantité suivant que le débenzolage des gaz par l'huile a été plus ou moins efficace.

On sait que les vapeurs nitreuses ($NO + NO_2$) réagissent très facilement sur les dioléfines conjuguées ([1]), ([2]), ([3]). Elles ont en particulier, une action immédiate sur le cyclopentadiène en solution dans l'éther ([1]) et donnent des résines solubles dans les alcalis, alors que dans les mêmes conditions, ainsi que nous l'avons vérifié, le bioxyde d'azote seul ne réagit pas.

On peut se demander si une réaction analogue se produit, en phase gazeuse, dans du gaz de four pour lequel les teneurs en bioxyde d'azote (de 0,1 à 10 millionièmes en volume) et en peroxyde d'azote (moins de 20 milliardièmes en volume) sont très faibles.

Nous avons établi qu'il y a effectivement réaction des vapeurs nitreuses sur le cyclopentadiène du gaz de four. Pour cela, nous avons utilisé un gaz industriel contenant 0,018 % d'oxygène et moins de 2.10^{-5} de cyclopentadiène en volume, et nous avons suivi en fonction du temps, la teneur en bioxyde d'azote du gaz par la méthode de Seebaum et Hartmann ([4]), modifiée par Van den Bout et Berkhoff ([5]); le dosage du bioxyde d'azote NO a été choisi de préférence à celui du peroxyde d'azote NO_2 car ce dernier est en concentration trop faible.

Si l'on ajoute au gaz des quantités variables de cyclopentadiène correspondant à des concentrations de 4.10^{-3} et de 8.10^{-3} en volume, on constate que la quantité de bioxyde d'azote diminue régulièrement en fonction du temps, alors qu'elle restait constante avec le gaz initial. Cette diminution s'amorce après une période d'induction qui est d'autant plus courte que la quantité de cyclopentadiène introduite est plus grande (*fig.* 1).

Des effets analogues ont été constatés avec l'introduction d'oxygène dans le même gaz. Ainsi l'addition de quantités correspondant à 1, 5 et 10 % d'oxygène en volume fait baisser la teneur en bioxyde d'azote; là aussi cette diminution n'est pas instantanée; elle commence après une période d'induction d'autant plus courte qu'il y a plus d'oxygène (*fig.* 2). Ces résultats montrent l'influence favorable de l'oxygène due à l'oxydation partielle du bioxyde d'azote en peroxyde d'azote.

Nous avons vérifié d'ailleurs qu'une telle réaction avait lieu très facilement avec un mélange gazeux préparé spécialement, composé, en volume, d'azote, 97,5 %; oxygène, 2 %; bioxyde d'azote, 0,5 %, auquel on a ajouté une quantité de cyclopentadiène correspondant à $4 . 10^{-3}$ du volume initial. La courbe donnant les variations, en fonction du temps, de la teneur en peroxyde d'azote (déterminée par le réactif de Griess) présente un

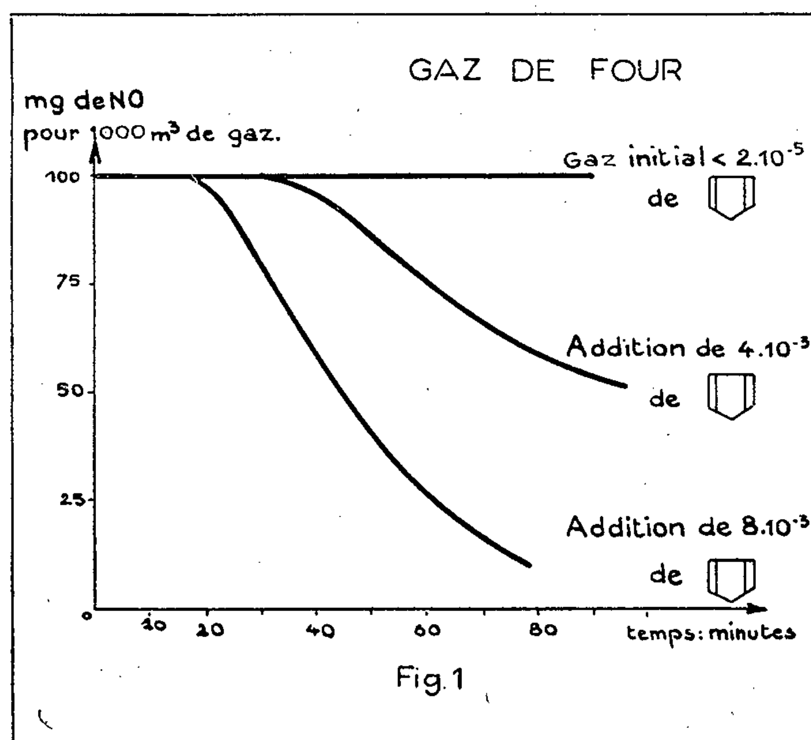


Fig. 1

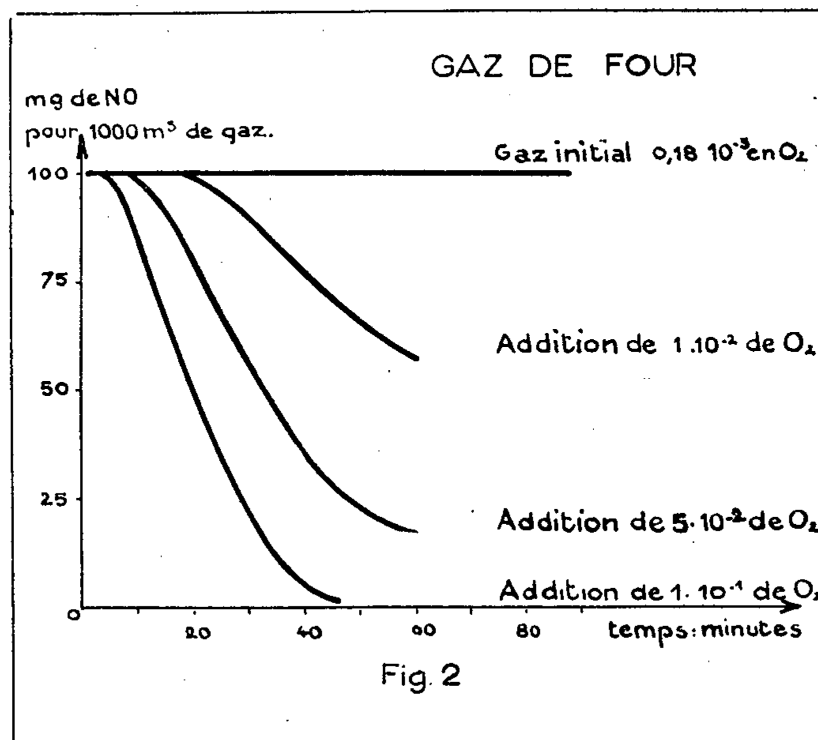


Fig. 2

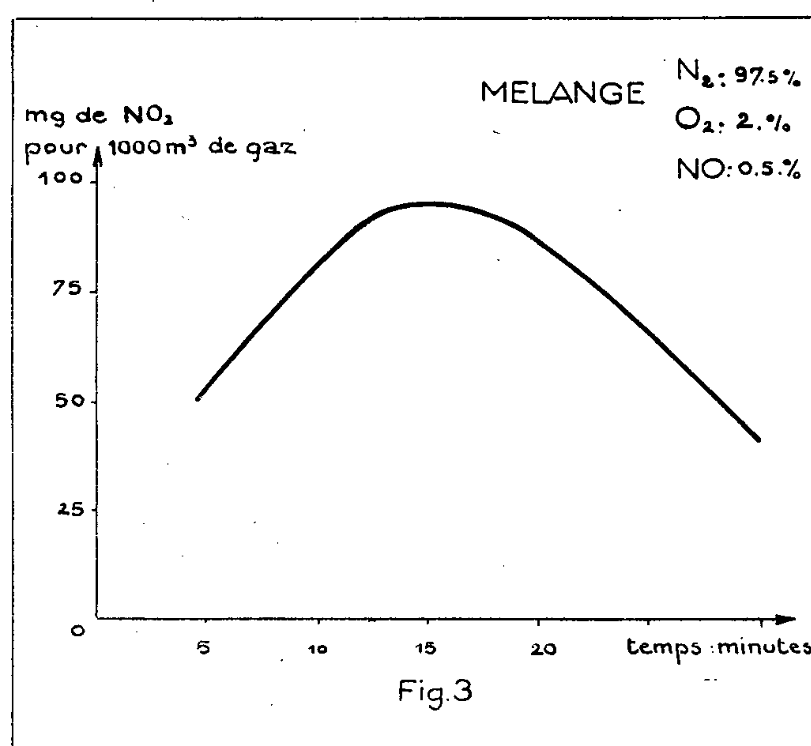


Fig. 3

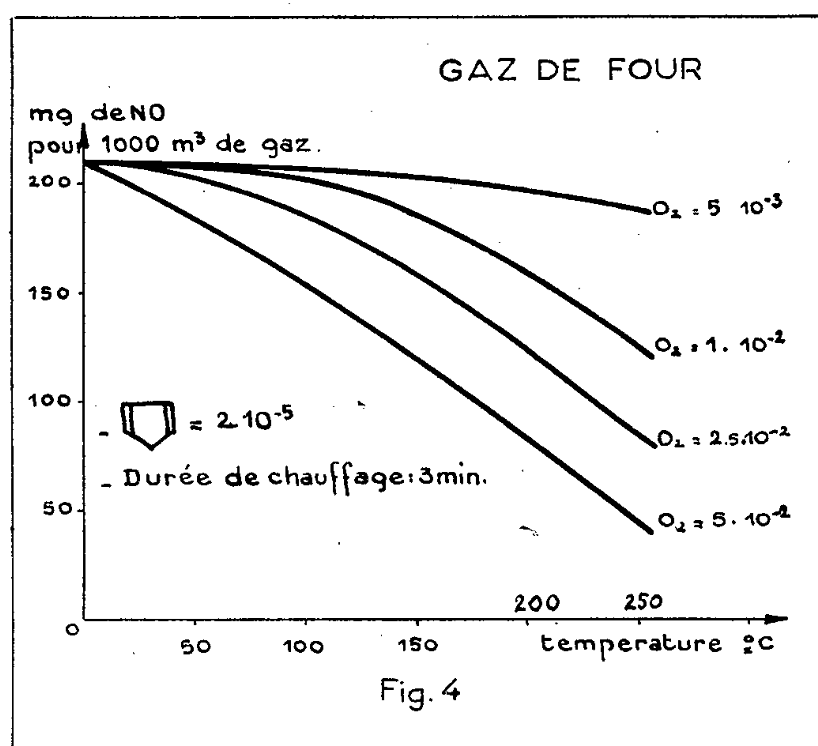


Fig. 4

maximum : ceci est la preuve que le peroxyde d'azote est un intermédiaire dans la réaction étudiée (*fig.* 3).

Nous avons enfin remarqué que le chauffage des gaz avait une importance sur l'élimination de vapeurs nitreuses. L'élévation de température, favorise la disparition du bioxyde d'azote d'autant plus facilement qu'il y a plus d'oxygène dans le gaz pour une teneur constante en cylcopentadiène (*fig.* 4).

En résumé, le bioxyde d'azote s'oxyde en peroxyde d'azote et le mélange

réagit avec le cyclopentadiène pour donner des résines. Les différents facteurs capables d'accélérer la disparition du bioxyde d'azote sont, outre l'augmentation de la pression, l'élévation de la température, l'addition d'oxygène ou de cyclopentadiène.

Les conclusions précédentes expliquent certaines observations que nous avons faites en usine. Tout d'abord le lavage à l'huile lourde du gaz de four, nécessaire au débenzolage retient de 50 à 80 % du bioxyde d'azote présent dans le gaz par suite de la réaction des vapeurs nitreuses sur le cyclopentadiène absorbé dans l'huile lourde.

D'autre part, on a réussi à améliorer l'élimination du bioxyde d'azote par le procédé des chambres (passage de gaz sous pression de 10 à 15 kg pendant 1 mn à 1 mn et demie à 80-90°), qui était très irrégulière, en ayant soin d'introduire avant l'entrée des gaz dans la chambre une très faible quantité d'air correspondant à une teneur de 1 % environ; cette très faible quantité d'oxygène introduite n'est pas préjudiciable aux traitements ultérieurs du gaz.

(*) Séance du 9 juillet 1956.
(1) Stenzl et Wieland, *Liebigs Ann.*, 360, 1906, p. 315 et 316.
(2) Hollings, *Gas J.*, 1936, p. 459; *Trans. Inst. of gas Engineers*, 1936-1937, p. 31 à 41.
(3) Plotegher, *Thèse*, Paris, 11 juin 1947.
(4) *Brennstoff Chem.*, 16, 1935, p. 41 à 47.
(5) *Het Gas*, 59, 1939, p. 3-54.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la méthoxy-7 dihydroxy-5.8 flavanone.* Note (*) de M. **Jean Chopin** (1), transmise par M. Marcel Delépine.

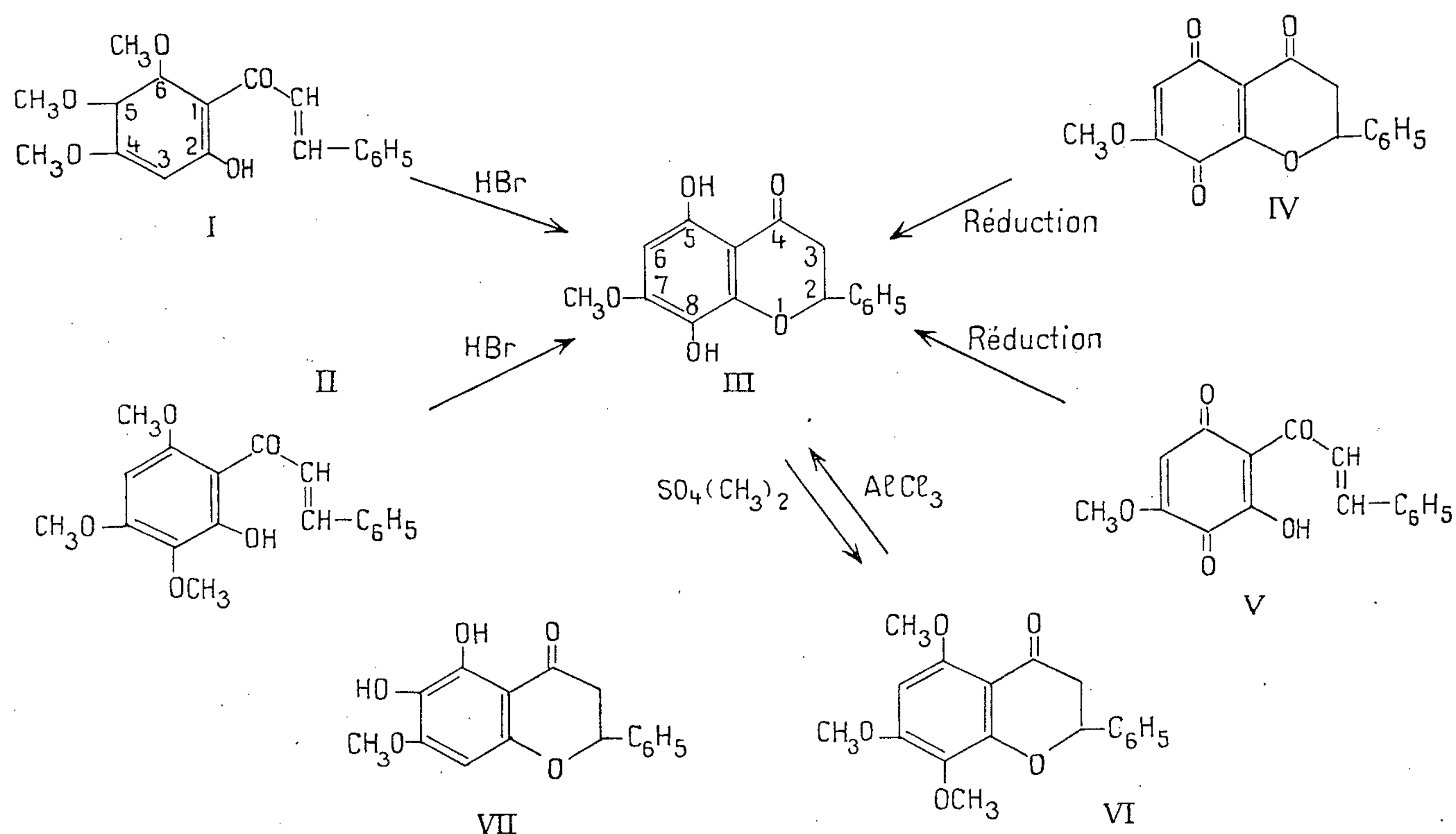
L'auteur montre que le produit de point de fusion F 248-249° considéré par Seshadri et ses collaborateurs (2), (3) comme la méthoxy-7 dihydroxy-5.6 flavanone (VII) est en réalité la méthoxy-7 dihydroxy-5.8 flavanone (III), ce qui fait apparaître une isomérisation inhabituelle dans ce groupe de substances.

En général, les chromones, flavones et flavanones substituées en 5, 7, 8 par des groupements hydroxy ou méthoxy subissent un réarrangement en milieu acide qui les transforme en dérivés correspondants substitués en 5, 6, 7 [*voir* à ce sujet les mises au point de Mukerjee et Seshadri (4), Philbin et Wheeler (5)].

En s'appuyant sur ces données, Ishwar-Dass, Narasimhachari et Seshadri (3) ont attribué la formule de la méthoxy-7 dihydroxy-5.6 flavanone (VII) au produit F 248° de déméthylation par l'acide bromhydrique de l'hydroxy-2 triméthoxy-4.5.6 chalcone (I) ou de l'hydroxy-2 triméthoxy-3.4.6 chalcone (II). Ce même produit était également obtenu

par réduction de la méthoxy-7 quino-5.8 flavanone (IV) par l'hydrosulfite ou de l'hydroxy-2 méthoxy-4 quino-3.6 chalcone (V) par le chlorure stanneux en milieu alcool chlorhydrique.

Les mêmes auteurs ont considéré comme la méthoxy-7 dihydroxy-5.8 flavanone (III) le produit F 133-134° de déméthylation par le chlorure d'aluminium dans le nitrobenzène de la triméthoxy-5.7.8 flavanone (VI).



Dans le cadre de recherches ([6]) sur la structure d'un constituant flavonique encore inconnu extrait du bois de cœur de merisier (*Prunus avium*), nous avons repris les travaux précédents et nous avons constaté que la méthylation totale du composé de point de fusion F 248° obtenu en partant de (I) ou de (IV) conduit non pas à la 5.6.7- mais à la 5.7.8-triméthoxy-flavanone (VI), comme le montre la comparaison avec ces substances préparées par synthèse. *Par conséquent, le composé* F 248° *ne peut être que la méthoxy-*7 *dihydroxy-*5.8 *flavanone* (III). D'ailleurs, le point de fusion du mélange de la substance F 248° avec le produit de déméthylation par Al Cl_3 de la triméthoxy-5.7.8 flavanone qui nous a été adressé par le Professeur Seshadri ([7]) est intermédiaire : F 118-215°.

Si la formation de la méthoxy-7 dihydroxy-5.8 flavanone (III) par réduction de la quinone correspondante (IV) apparaît comme tout à fait normale, il n'en est pas de même pour la déméthylation bromhydrique de la chalcone (I) qui implique la cyclisation préférentielle au niveau du groupement OH libéré en position 6, avec formation d'une flavanone substituée en 5.7.8. *Il faut donc admettre que, dans ce cas particulier, la forme* 5.7.8 *est plus stable que la forme* 5.6.7, ce qui est confirmé par

l'observation que la méthoxy-7 dihydroxy-5.8 flavanone n'est pas isomérisée par traitement alcalin à chaud et acidification. *Il nous paraît probable que cette stabilité particulière soit due à la formation d'une liaison hydrogène entre le groupement* OH *en* 8 *et l'oxygène en* 1. En effet, une telle liaison hydrogène est admise entre l'oxygène du groupement cétonique en 4 et l'OH en 5 pour rendre compte de l'inertie de cet hydroxyle, vis-à-vis du diazométhane par exemple. Or le traitement de la méthoxy-7 dihydroxy-5.8 flavanone par ce même réactif ne conduit pas au dérivé diméthylé en 7 et 8, mais restitue le produit de départ, inchangé, tandis que la méthoxy-8 dihydroxy-5.7 flavanone est très facilement méthylée dans les mêmes conditions.

Le groupement OCH_3 en 7 apparaît toutefois nécessaire à cette stabilisation, puisque la tétrahydroxy-5.7.8.4′ flavanone s'isomérise très facilement en tétrahydroxy-5.6.7.4′ flavanone ([8]) et que les dérivés de la dihydroxy-5.8 flavone conduisent aux dérivés correspondants de la dihydroxy-5.6 flavone ([9]).

Un Mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin de la Société chimique de France.*

(*) Séance du 23 juillet 1956.

([1]) Avec la collaboration technique de M. Georges Grenier.

([2]) Rao et Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 36 A, 1952, p. 130.

([3]) Ishwar-Dass, Narasimhachari et Seshadri, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 37 A, 1953, p. 520.

([4]) *Chem. and Ind.*, 1955, p. 271.

([5]) Communication présentée au *Colloque International sur les Hétérocycles oxygénés*, Lyon, septembre 1955.

([6]) J. Chopin, D. Molho, H. Pachéco et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 243, 1956 (à paraître).

([7]) Le produit reçu, poudre microcristalline brun clair, présentait un point de fusion de 118-121° au lieu de 133-134°.

([8]) Kuroda, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 752.

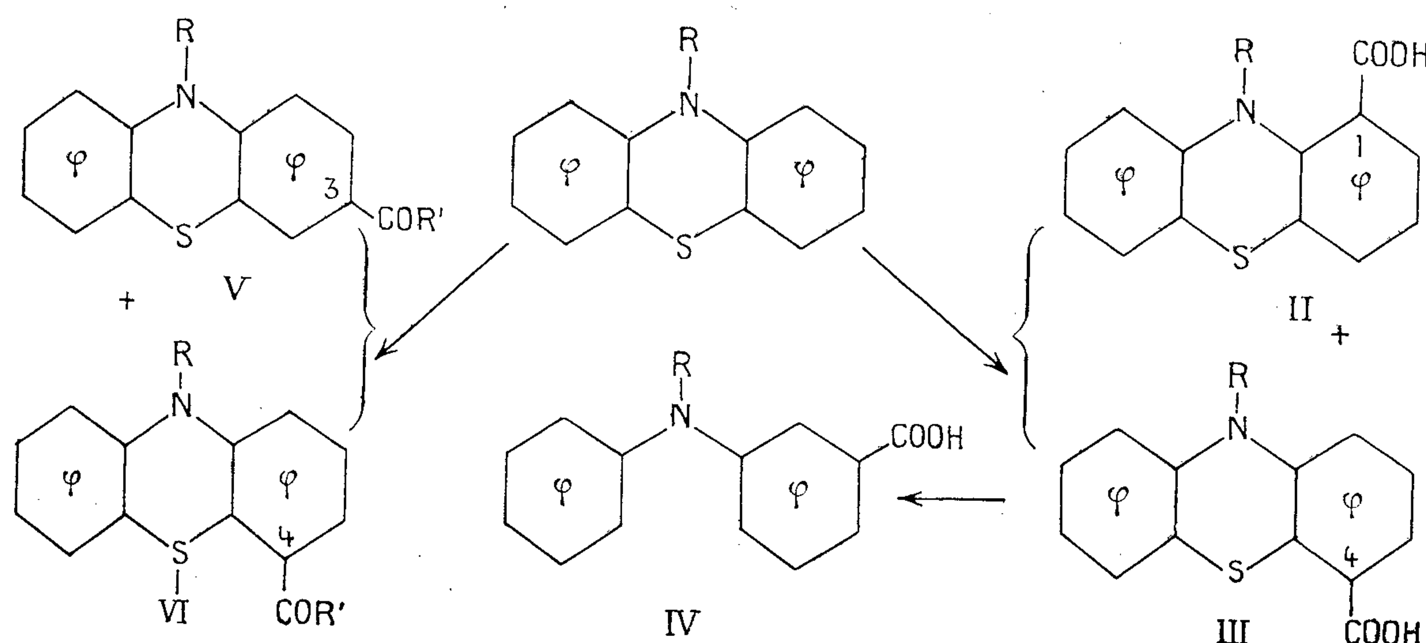
([9]) Baker et Collaborateurs, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1922; 1940, p. 1370.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de lithioalcoyl-10 phénothiazines avec l'anhydride carbonique et les sels de lithium d'acides organiques.* Note (*) de Mlle **Germaine Cauquil**, M. **André Casadevall** et Mme **Eliette Casadevall**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le cas particulier de métallation d'alcoyl-10 phénothiazines par l'intermédiaire du *n*-butyl-lithium montre que la structure des acides carboxyliques obtenus à partir des organo-lithiens ne peut constituer une détermination suffisamment sûre de l'emplacement de l'atome métallique.

Les composés organo-lithiens dans lesquels l'atome métallique est directement lié à un système de caractère aromatique conduisent généralement aux

dérivés normaux, possédant la même structure que le composé organométallique initial. Ce comportement autorise en principe à ne se rapporter qu'à un petit nombre d'expériences pour décider de l'emplacement de l'atome métallique. Le plus souvent même la réaction avec l'anhydride carbonique est seule utilisée comme critère ([1]), bien que cette méthode ne puisse constituer la base d'une règle générale. En effet les composés obtenus dans la réaction de lithio alcoyl-10 phénothiazines, transitoirement formées par métallation directe d'alcoyl-10 phénothiazines, avec l'anhydride carbonique et les sels de lithium d'acides organiques ne possèdent pas la même structure.



Il n'est donc pas possible de dire avec certitude quelle est la réaction normale et par suite d'assurer la position de l'atome de lithium dans la molécule organométallique primitive.

1. Réaction de lithio-alcoyl-10 phénothiazines avec l'anhydride carbonique. — *a. Acides méthyl-*10 *phénothiazine carboxylique-*1 (II *a*; R = CH_3) *et méthyl-*10 *phénothiazine carboxylique-*4 (III *a*; R = CH_3), $C_{14}H_{11}O_2NS$. — (II *a*) petits cristaux jaune pâle (benzène) F 160°, ester méthylique (E. M.) prismes jaune clair (alcool-acétone) F 92° ([2]), et (III *a*) petits prismes jaunes (alcool-acétone) F 250° (P. M. par acidimétrie 262; calculé 257) (calculé %, N 5,44; S 12,45; trouvé %, N 5,39; S 12,36) (E. M.) $E_{1,5}$ 230°, prismes jaune pâle (alcool-acétone) F 80°, sont obtenus en quantités équivalentes dans la carbonatation de la lithio méthyl-10 phénothiazine. (III *a*) en solution alcaline traité par l'alliage de Raney ([3]) conduit à (IV *a*), $C_{14}H_{13}O_2N$, écailles blanches (benzène-éther de pétrole) F 118° (calculé %, N 6,16; trouvé %, N 5,96) obtenu indépendamment par déthiolation dans les mêmes conditions de l'acide méthyl-10 phénothiazine carboxylique-2 ([4]).

*b. Acides éthyl-*10 *phénothiazine carboxylique-*1 (II *b*; R = C_2H_5) *et éthyl-*10 *phénothiazine carboxylique-*4 (III *b*; R = C_2H_5), $C_{15}H_{13}O_2NS$. — La carbonatation de la lithio éthyl-10 phénothiazine fournit de même un mélange en quantités équivalentes de (II *b*), aiguilles jaunes (alcool) F 163° (E. M.)

$C_{16}H_{15}ON_2S$, $É_{0,5}$ 205-210° prismes jaune pâle (alcool-acétone) F 90°; (calculé %, N 4,91; S 11,23; trouvé %, N 4,85; S 11,24) et de (III *b*), aiguilles jaune pâle (alcool) F 182° [5], (E. M.) $É_{0,5}$ 205-210°, prismes jaune pâle (alcool-acétone) F 113° (calculé %, N 4,85; S 11,23; trouvé %, N 4,68; S 11,38). (II *b*) est obtenu indépendamment par N-éthylation de l'acide phénothiazine carboxylique-1 [6]. (III *b*) traité par l'alliage de Raney conduit à (IV *b*), $C_{15}H_{15}O_2N$, aiguilles incolores (alcool) F 141° (calculé %, N 5,81; trouvé %, N 5,65) obtenu aussi par déthiolation de l'acide éthyl-10 phénothiazine carboxylique-2 [4].

2. Réaction de lithio alcoyl-10 phénothiazines avec les sels de lithium d'acides organiques. — *a. Éthylone-4 méthyl-10 phénothiazine* (VI *a*; R = R′ = CH_3) *et éthylone-3 méthyl-10 phénothiazine* (V *a*; R = R′ = CH_3). $C_{15}H_{13}ONS$. — La réaction de la lithio méthyl-10 phénothiazine, avec l'acétate de lithium conduit à un produit $É_{1,5}$ 220-222° principalement constitué de (VI *a*), écailles jaunes (alcool-acétone) F 107° ou prismes jaunes (alcool) F 120°, oxime (O) $C_{15}H_{14}ON_2S$ aiguilles blanches (alcool) F 165° (calculé %, N 10,39; S 11,85; trouvé %, N 10,29; S 11,81). L'oximation permet de séparer une faible quantité d'une oxime F 200° identique à l'oxime F 200° de l'éthylone-3 méthyl-10 phénothiazine.

L'oxydation haloforme de (VI *a*) conduit à l'acide dioxo-5,5 méthyl-10 phénothiazine carboxylique-4, écailles blanches (alcool méthylique) F 300° (E. M.) $C_{15}H_{13}O_4NS$, aiguilles blanches (alcool-acétone) F 242° (calculé %, N 4,62; S 10,56; trouvé %, N 4,62; S 10,43) identiques à l'acide et à l'ester méthylique obtenus par oxydation de (III *a*).

b. Benzylone-4 méthyl-10 phénothiazine (VI *b* R = CH_3, R′ = C_6H_5) *et benzylone-3 méthyl-10 phénothiazine* (V *b* R = CH_3, R′ = C_6H_5); $C_{20}H_{15}ONS$. — La réaction entre la lithio méthyl-10 phénothiazine et le benzoate de lithium donne un produit $É_1$ 265-270° principalement constitué de (VI *b*), prismes orangés (chloroforme) F 150° (O) $C_{20}H_{16}ON_2S$, prismes blancs (acétate d'éthyle) F 215° (calculé %, N 8,43; S 9,63; trouvé %, N 8,25; S 9,57) souillé d'une faible quantité de (V *b*) écailles jaune pâle (alcool-acétone) F 170° (O) aiguilles jaunes (éther de pétrole-benzène) F 183° [2]. (VI *b*) est obtenu indépendamment par réaction du phényl-lithium avec le sel de lithium de l'acide méthyl-10 phénothiazine carboxylique-4.

c. L'éthylone-4 éthyl-10 phénothiazine (VI *c*, R = C_2H_5, R′ = CH_3), $C_{16}H_{15}ONS$ est obtenue par réaction de la lithio éthyl-10 phénothiazine avec l'acétate de lithium, $É_{0,5}$ 216° aiguilles jaunes (alcool-acétone) F 88° (O) $C_{16}H_{16}ON_2S$ prismes blanc crème (alcool) F 181° (calculé % N 9,86, S 11,27; trouvé % N 9,77, S 11,28). (VI *c*) est également obtenu par réaction du méthyl-lithium sur l'acide éthyl-10 phénothiazine carboxylique-4.

d. La benzylone-4 éthyl-10 phénothiazine (VI *d*, R = C_2H_5, R′ = C_6H_5), $C_{21}H_{17}ONS$ est obtenue dans la réaction de la lithio éthyl-10 phénothiazine avec le benzoate de lithium, $É_1$ 260-262° prismes jaune orangé (alcool-acétone)

F 121° (calculé % N 4,23, S 9,67; trouvé % N 4,13, S 9,47) (O) prismes blancs (alcool) F 160° (calculé % N 8,09, S 9,25; trouvé % N 7,97, S 9,02). (VI*d*) est aussi obtenu par action du phényl-lithium sur le sel de lithium de l'acide éthyl-10 phénothiazine carboxilique-4.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

(1) H. GILMAN dans R. ADAMS, *Organic Reactions*, VIII, 1954, Ch. 6, p. 258.

(2) G. CAUQUIL, E. CASADEVALL et A. CASADEVALL, *Comptes rendus* (sous presse).

(3) M. SY, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1176.

(4) G. CAUQUIL et A. CASADEVALL, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 782.

(5) H. GILMAN, P. R. VAN ESS et D. A. SHIRLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1214.

(6) H. GILMAN, D. A. SHIRLEY et P. R. VAN ESS, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 625.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le chloro-3 butène-3 oïque et quelques-uns de ses dérivés.* Note (*) de M. **ROGER VESSIÈRE**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le chloro-3 butène-3 oïque $CH_2=CCl-CH_2-COOH$ n'avait pas encore été préparé. Nous avons pu l'obtenir, ainsi que quelques-uns de ses dérivés, par les transformations suivantes :

A. Le dichloro-1.2 propène $CH_2=CCl-CH_2Cl$, résultant du traitement, par une solution de potasse, de la trichlorhydrine de la glycérine, est transformé en chloro-3 butène-3 nitrile $CH_2=CCl-CH_2-CN$. La méthode est voisine de celle imaginée par P. Kurtz et appliquée par lui à divers chlorures allyliques (1).

Dans un ballon muni d'un agitateur rotatif et d'un réfrigérant ascendant on mélange 300 g d'une solution saturée de chlorure de sodium, 1 g de cyanure cuivreux et une pincée de cuivre en poudre. Le contenu du ballon étant chauffé à une température d'environ 90°, on ajoute goutte à goutte et simultanément 40 g de dichloro-2.3 propène et 80 g d'une solution à 40 % de cyanure de sodium, en s'efforçant de maintenir le pH du milieu réactionnel entre 3 et 4. L'addition terminée, on prolonge le chauffage de quelques heures pour terminer la réaction. Après refroidissement, le liquide se sépare en deux phases. On joint la couche organique aux extraits éthérés de la couche aqueuse, sèche sur sulfate de sodium et distille.

Après deux tours de rectification, on isole 20 g d'un liquide jaune pâle, odorant, que ses propriétés caractérisent comme étant le nitrile attendu (Rdt 54 %). Ce produit avait été obtenu par P. Kurtz (1) qui ne l'avait cependant pas décrit. Nous en donnons ci-dessous les constantes : $É_{14}$ 39°,5 — 40°,5 ; $n_D^{21,5}$ 1,450 ; $d_4^{21,5}$ 1,095 : R_M mes 24,91 pour 24,8 théor.

Analyse. — C_4H_4NCl, calculé %, Cl 34,97 ; N 13,7 ; trouvé %, Cl 35,11 ; N 12,60.

Ces dosages montrent que le produit obtenu n'est pas parfaitement pur; du chloro-2 propène-2 ol $CH_2 = CCl - CH_2OH$ difficilement séparable par distillation ($É_{14}$ 43-44°) le souille en petites quantités.

Le spectre Raman du chloro nitrile présente une raie éthylénique à 1 644 cm^{-1} et une raie nitrile à 2 265 cm^{-1}.

B. L'hydrolyse du chloro nitrile mène à l'acide $CH_2 = CCl - CH_2 - COOH$.

Dans un ballon de 100 cm^3 muni d'un réfrigérant ascendant et d'un agitateur rotatif on place 17 g de nitrile et 17 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est chauffé 1 h à 110° sous agitation. Il brunit et du chlorure d'ammonium précipite.

Après refroidissement on ajoute 20 cm^3 d'eau, ce qui sépare deux couches. La couche organique jointe aux extraits éthérés de la couche aqueuse est séchée sur sulfate de sodium puis distillée.

Deux tours de rectification permettent d'isoler 5,5 g d'un produit bouillant à 97-98° sous 13 mm et qui, placé dans la glace, se solidifie. On obtient ainsi des cristaux incolores, fondant à 31-32°, solubles dans l'éther, dans l'alcool, dans l'eau à laquelle ils confèrent un caractère nettement acide à l'hélianthine. Leur étude analytique confirme qu'ils constituent le chloro-3 butène-3 oïque (Rdt 27 %).

Analyse. — Trouvé % Cl, 29,95; calculé 29,4. P. M. par acidité 122; calculé 120,5 pour $C_4H_5O_2Cl$.

C. Par action de l'acide chlorhydrique sec en présence d'alcool éthylique absolu, on transforme facilement le nitrile chloré en un chlorhydrate d'imino-éther dont la décomposition par l'eau conduit à l'éther-sel $CH_2 = CCl - CH_2 - COOC_2H_5$. Nous avons obtenu ce produit avec un rendement de 73 % et en donnons ci-dessous les constantes : $É_{11}$ 52-53°; n_D^{22} 1,4398; d_4^{22} 1,083; R_M mes : 36,06 pour 35,96 théor.

Analyse. — Trouvé %, Cl 23,96, chiffres calculés pour $C_6H_9O_2Cl$. P. M. par acidité : 149,5 au lieu de 148,5.

Le spectre Raman de ce produit présente une raie éthylénique à 1644 cm^{-1}.

D. L'hydrolyse en milieu chlorhydrique du chloro-3 butène-3 oate d'éthyle conduit au chloro-3 butène-3 oïque décrit ci-dessus.

10 g d'ester mélangé à 10 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré et 100 cm^3 d'eau sont chauffés 3 h à reflux sous agitation violente. Le mélange est extrait trois fois à l'esther. On sèche les extraits éthérés sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille.

Deux tours de rectification permettent d'isoler 6 g d'un produit bouillant à 96-97° sous 12 mm, cristallisant en fines aiguilles fondant à 31-32°, identiques à celles provenant du nitrile.

(*) Séance du 23 juillet 1956.

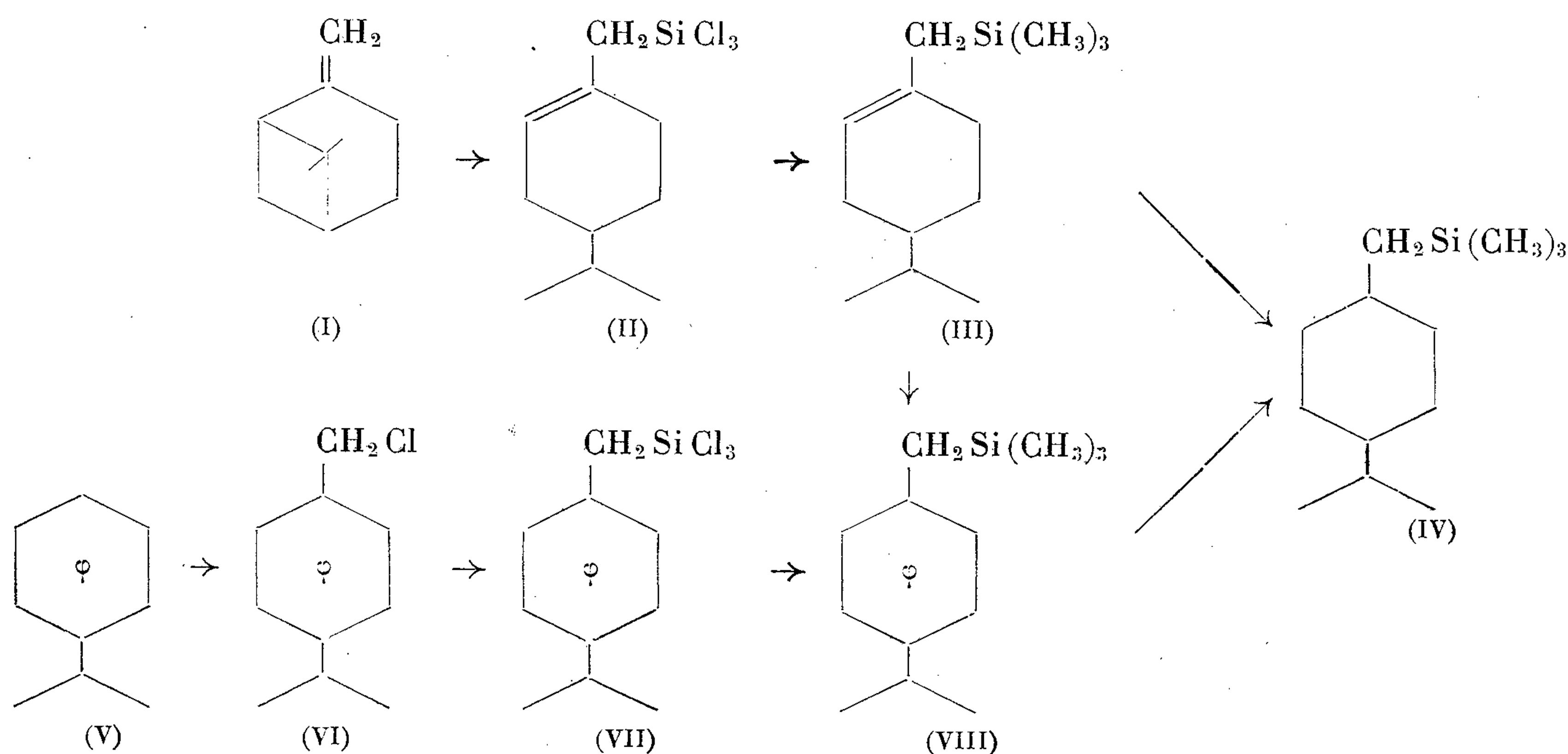
(1) P. Kurtz et H. Schwarz, Brevet allemand n° 878.943, 8 juin 1953.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure du produit de monoaddition du trichlorosilane au nopinène*. Note (*) de MM. **Raymond Calas** et **Émile Frainnet**, transmise par M. Marcel Delépine.

Le trichlorosilane s'additionne au nopinène ([1]), ([2]), ([3]), en présence de peroxydes organiques ou de irradiations ultraviolet. La structure du produit de monoaddition a été établie avec certitude; elle montre que la fixation du trichlorosilane est analogue à celle du chloroforme ([4]), ([5]), l'addition se faisant avec ouverture du cycle en C_4 et passage à un dérivé cyclohexénique.

Le produit d'addition (II) du trichlorosilane au nopinène (I) est optiquement actif et son spectre Raman possède une raie éthylénique à 1670 cm^{-1} ($É_{20}$ 132-134°; n_D^{15} 1,4905; d_4^{15} 1,149; $[\alpha]_{5893}^{18}$ — 62°6; $C_{10}H_{17}SiCl_3$, trouvé R.M. 68,39; calculé ([6]) 68,24; % Cl, trouvé 38,5; calculé 38,9). Par action du bromure de méthylmagnésium, on obtient le dérivé correspondant (III) dont le spectre Raman possède une raie éthylénique à 1670 cm^{-1} ($É_{13}$ 110-111°; n_D^{20} 1,4659; d_D^{20} 0,843, $[\alpha]_{5893}^{18}$ = — 81,7°; $C_{13}H_{26}Si$, trouvé R.M. 68,99 ; calculé R.M. 69,35; % Si, trouvé 13,49 ; calculé 13,33). Par hydrogénation catalytique au platine d'Adams, le dérivé (III) en solution dans l'alcool et en présence d'acide acétique, conduit à un produit optiquement inactif (IV)($É_{13}$, 110-111°; n_D^{20}, 1,4555; d_4^{20} 0,828; $C_{13}H_{28}Si$, trouvé R.M. 69,53; calculé 69,82 ; % Si, trouvé 13,5 ; calculé 13,24).

L'existence, dans les composés (II) et (III), d'une activité optique, la présence dans leurs spectres Raman d'une raie éthylénique à 1670 cm^{-1} attribuable à une double liaison secondaire-tertiaire et enfin la perte de pouvoir rotatoire par hydrogénation, constituaient des arguments en faveur des structures proposées.



Pour établir la démonstration définitive de ces structures, nous avons préparé le dérivé benzénique (VIII).

Par chlorométhylation du cumène ([7]), ([8]), on obtient le chlorométhyl-1 isopropyl-4 benzène (VI); contrairement à ce qu'indique la littérature, nous avons constaté qu il se forme un peu d'isomère ortho : en effet, après oxydation permanganique, un test à la fluorescéine décèle la présence d'acide *o*-phtalique. Nous avons pu isoler le dérivé (VI) par distillation en vérifiant le fractionnement par spectrographie infrarouge ([9]) ($É_{16}$ 111°; n_D^{20} 1,5238; d_4^{20} 1,024; $C_{10}H_{13}Cl$, trouvé R. M. 50,36; calculé 49,88; % Cl, trouvé 20,75; calculé 21,07).

Nons avons ensuite préparé le dérivé (VII) en traitant un excès de tétrachlorure de silicium par le chlorure de cumylmagnésium (Rdt 70 %) ($É_{1,8}$ 95-97°; n_D^{20} 1,5179; d_4^{20} 1,195; $C_{10}H_{13}Cl_3Si$, trouvé %, R. M. 67,81; calculé, 67,45 % Cl, trouvé, 39,4; calculé, 39,8). Par action du bromure de méthylmagnésium, on obtient le dérivé (VIII) (Rdt 75 %) ($É_{13}$ 108-109°; n_D^{20} 1,4910; d_4^{20} 0,868; $C_{13}H_{22}Si$, trouvé %, R. M. 68,73; calculé, 68,56; % Si, trouvé, 13,37; calculé, 13,59).

Des diverses méthodes essayées pour déshydrogéner (III), seule la déshydrogénation par le soufre s'est montrée efficace; nous obtenons ainsi un produit dont les constantes et le spectre Raman permettent l'identification à (VIII).

Nous avons d'autre part effectué l'hydrogénation catalytique, au moyen de platine d'Adams, du dérivé (VIII) en solution dans l'acide acétique. On pouvait craindre que l'hydrogénation du benzénique (VIII) et du menthénique (III) conduisit à des isomères stéréochimiques différents; en fait, nous avons obtenu un seul et même produit (IV), les constantes et les spectres Raman étant identiques.

Le dérivé (IV) paraît constitué par un seul des stéréoisomères prévus par la théorie, vraisemblablement le cis du fait de son mode d'obtention.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

([1]) L. A. Goldblatt et D. M. Oldroyd, U. S. 2.533.240, 12 décembre 1950.

([2]) R. Calas et E. Frainnet, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 241.

([3]) E. Frainnet, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 792.

([4]) D. M. Oldroyd, G. S. Fischer et L. A. Goldblatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 2407.

([5]) G. Dupont, R. Dulou et Mlle G. Clément, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 1115.

([6]) Les réfractions moléculaires des dérivés organosiliciés ont été calculées à partir des réfractions de liaison indiquées par E. L. Warrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1946, p. 2455.

([7]) G. Blanc, *Bull. Soc. Chim.*, 33, 1923, p. 317.

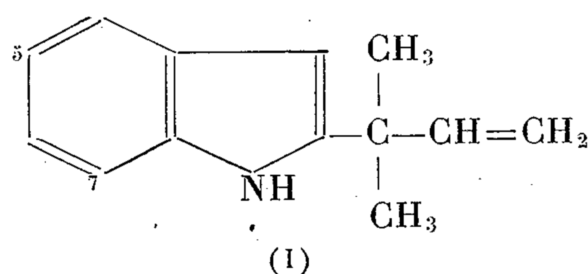
([8]) L. Bert, *Thèse*, Lyon, 1925.

([9]) Les spectres infrarouges ont été enregistrés au laboratoire de Mlle Josien.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une nouvelle dégradation de l'échinuline.* Note (*) de M. **Serge David** et Mme **Jacqueline Monnier**, transmise par M. Raymond Cornubert.

Les acides perbenzoïque ou perphtalique à 0° ouvrent le cycle indolique de l'échinuline avec formation d'un amide de l'acide diméthyl-2.2.butyrique.

L'échinuline est un métabolite de moisissure découvert en 1942 par A. Quilico et L. Panizzi (1). Dans une publication récente (2), le groupe de Milan rappelle les diverses raisons qui leur font supposer la présence dans la molécule du système 1, avec des substitutions supplémentaires en 5 et 7 :



(I)

Ces preuves sont d'ordre spectral (l'échinuline et divers dérivés ont un spectre ultraviolet analogue à celui des indoles, il y a l'indication dans l'infrarouge d'une bande correspondant à NH, et de bandes benzéniques) et d'ordre chimique (dégradation par oxydation énergique en un acide benzène-carboxylique de structure élucidée, l'acide crypto-échinulique; copulation avec les sels de diazonium, supposée en position 3 du noyau indolique).

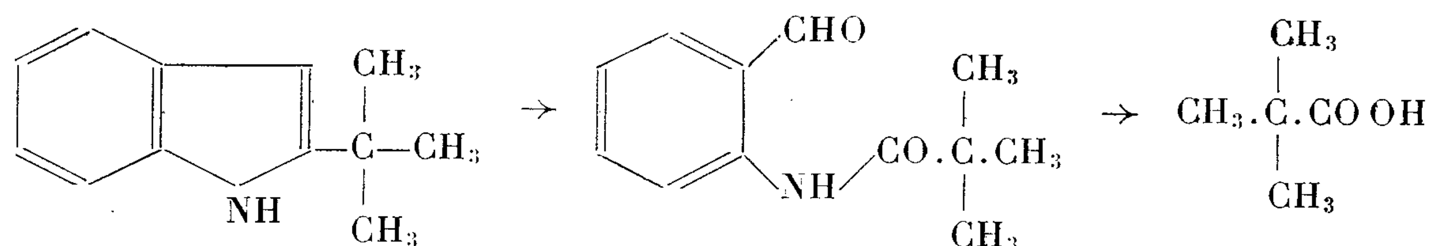
Les expériences que nous rapportons constituent un mode de dégradation nouveau de ce composé qui confirme la présence de l'élément de structure 1.

Witkop et ses collaborateurs ont montré que dans un certain nombre de cas, les peracides ouvrent entre les carbones 2 et 3 le cycle de dérivés indoliques non substitués à l'azote. Il y a fixation de 2 atomes d'oxygène et formation d'*ortho*-acyl-anilides (3). D'après les données publiées, le cours de la réaction est très incertain sur les indoles simples, en particulier monosubstitués en 2. Nous avons donc été conduits à examiner deux analogues simples, le *ter*-butyl-2 indole, déjà connu (4) et le (diméthyl-$2_{1,1}$ propyl)-2 indole. Ce dernier, obtenu par la méthode de Fischer à partir de la diméthyl-3.3 pentanone-2 est une huile (É/0,1 mm : 120-125°; spectre ultraviolet : maxima, $\lambda = 225$ mμ, $\log \varepsilon = 4{,}28$; $\lambda = 274$ mμ, $\log \varepsilon = 3{,}94$; picrate : paillettes rouges F 97°).

Ces deux indoles, en solution chloroformique à 0° et en présence d'un excès d'acide perbenzoïque fixent en moins d'un quart d'heure 2,6 atomes d'oxygène. Le système n'évolue plus à 0°. On se débarrasse de l'excès d'acide perbenzoïque par réduction par l'iodure de potassium, et lavage à la soude.

Le rendement en produit brut (63 %) est sans doute diminué par suite de la formation de produits acides éliminés avec l'acide benzoïque (on a consommé un excès de 0,6 atome d'oxygène).

Le produit neutre brut provenant de l'oxydation du 2-*ter*.butylindole est hydrolysé par l'acide sulfurique à 50 % (1 h au bain-marie) et l'acide gras entraîné à la vapeur. Le distillat est neutralisé par la soude N. On obtient ainsi le pivalate de sodium (rendement 34 % *à partir* du 2-*ter*.butylindole). L'acide pivalique libéré est caractérisé par conversion en ester *p*-phénylphénacyle, F 112°, seul ou mélangé à un dérivé authentique de même point de fusion. Ceci correspond à la suite de réactions :



On peut obtenir commodément l'hexahydro-échinuline, qui ne possède apparemment pas de doubles liaisons aliphatiques, par ébullition de l'échinuline dans l'alcool en présence de nickel de Raney. En la traitant par un excès d'acide perphtalique à 0°, on observe la fixation de deux atomes d'oxygène en une heure. La consommation se poursuit ensuite, mais avec une vitesse environ vingt-cinq fois plus faible. En arrêtant l'expérience après une heure, et en effectuant le même traitement que sur le composé modèle, on obtient l'acide diméthyl-2.2 butyrique (rendement 20 %) caractérisé par conversion en ester *p*-phénylphénacyle, F 86°,5, seul ou mélangé à un dérivé authentique de même point de fusion.

Une portion du produit d'oxydation, après réduction sur nickel de Raney est hydrolysée par l'acide bromhydrique dans les conditions décrites [2] pour l'ouverture du cycle dicétopipérazique. Par chromatographie sur papier de l'hydrolysat, on met en évidence l'alanine [$R_F = 0,58$ (phénol-eau); $R_F = 0,23$ (butanol-eau-acide acétique)] et un autre composé réagissant sur la ninhydrine ($R_F = 0,28$ butanol-eau-acide acétique).

Dans les mêmes conditions, avec l'échinuline, on observe la fixation en 1 heure à 0° de 3 atomes d'oxygène. Il est évident qu'il y a simultanément la réaction traditionnelle d'époxydation sur une des doubles liaisons aliphatiques. L'absence de réaction rapide des deux autres doubles liaisons dans ces conditions montre que le système indolique peut être plus réactif vis-à-vis des peracides que certaines doubles liaisons aliphatiques.

Le mécanisme préféré des oxydations des dérivés indoliques fait intervenir un intermédiaire indolénique. Celui-ci ne peut se former que si le NH indolique est libre, ce qui s'accorde avec les formules proposées [2].

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) *Ber.*, **76**, 1943, p. 348.

(2) A. Quilico, C. Cordani et F. Piozzi, *Gazetta chimica italiana*, **86**, 1956, p. 211.

(3) B. Witkop et H. Fiedler, *Lieb. Ann.*, **558**, 1947, p. 91; B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 2311 et 1428; B. Witkop et J. B. Patrick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 2196.

(4) Plancher, *Atti della Reale Accademia dei Lincei* (*Rendiconti*), (5), **2**, n° 2, p. 186.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Physiologie et évolution à propos de la germination de quelques Gymnospermes*. Note de Mlle **Camille Bulard**, présentée par M. Henri Gaussen.

Des recherches physiologiques effectuées pour mon Mémoire sur la germination et la croissance de plantules de quelques Gymnospermes [1], il résulte que les Conifères à germination épigée étudiées (*Pinus Pinea*, *Cedrus atlantica*) ont un comportement physiologique très différent de celui de trois Gymnospermes à germination hypogée (*Ginkgo biloba*, *Araucaria imbricata*, *Cycas revoluta*).

Ces dernières présentent dans leur germination de remarquables pertes de potentialités montrées par de nombreuses expériences de cultures *in vitro*. On peut les résumer ainsi en comparant avec *Pinus* et *Cedrus* :

Chez *Ginkgo*, *Araucaria* et *Cycas* et contrairement à ce qui se passe chez *Pinus* et *Cedrus*, l'absorption d'un milieu sucré par la racine seule n'assure pas un développement normal de la plantule entière séparée de l'endosperme. Il faut obligatoirement que l'absorption s'effectue par les cotylédons. Ces faits ont été déjà décrits à propos de *Ginkgo* [2].

Toujours avec des plantules isolées de l'endosperme, on s'aperçoit que les cotylédons de *Pinus* et *Cedrus* sont capables de synthèses importantes lorsqu'ils sont exposés à la lumière, la durée de l'hétérotrophie pour le carbone étant ainsi nettement réduite. Avec les espèces hypogées en revanche, il n'a pas été possible de mettre en évidence des capacités métaboliques particulières des cotylédons exposés à la lumière et ceci à aucun moment de la germination. L'hétérotrophie pour le carbone se poursuit jusqu'à ce que la plantule possède plusieurs feuilles bien développées, et pendant tout ce temps le sucre doit être absorbé par les cotylédons dans un milieu approprié.

Enfin, chez les hypogées, les radicules isolées (prélevées sur l'embryon) ou les extrémités radiculaires (prélevées sur des plantules) montrent des potentialités de croissance extrêmement faibles sur des milieux de composition simple (Knop glucosé) ou de composition fort complexe (le milieu précédent additionné de différentes vitamines et acides aminés). Les radicules

ou extrémités radiculaires de *Pinus* et *Cedrus* sont au contraire capables d'effectuer une croissance importante lorsqu'elles sont cultivées dans les mêmes conditions.

D'autre part, *Ginkgo* et *Araucaria imbricata* ont des stomates aux cotylédons, stomates dont l'usage pour les échanges gazeux paraît avoir disparu à l'heure actuelle. Ceci permet d'émettre après Gaussen ([3]), l'hypothèse que chez les ancêtres de ces plantes la germination était épigée. Une section du genre *Araucaria* possède encore à l'heure actuelle une germination épigée continuant probablement celle des ancêtres.

Devant ces constatations et ces hypothèses, il est tentant de relier les deux questions en faisant intervenir les idées sur l'évolution exposées par Gaussen.

Les germinations hypogées étudiées existent dans des espèces dont les ancêtres remontent à un très lointain passé. Les espèces de *Cycas* paraissent atteintes de sénilité, *Ginkgo* et *Araucaria* sont considérés comme séniles ou au moins « surévolués ». Les ancêtres étaient sans doute à germination épigée.

Les germinations épigées étudiées correspondent à des espèces dont les ancêtres sont moins lointains et on ne considère pas leur évolution comme terminée. D'après les travaux de Gaussen ([4]) et de M[lle] de Ferré ([5]) le seul genre d'Abiétacées qui friserait la surévolution serait *Keteleeria*, tous les autres dont *Pinus* et *Cedrus* sont évolués ou plus ou moins primitifs.

Il semble logique d'admettre, pour les exemples cités ci-dessus, que la fin de l'évolution d'un groupe peut se manifester par une perte progressive de potentialités, ce qui est conforme aux lois de l'évolution, et que le passage de la germination épigée à hypogée en soit la conséquence.

On imagine bien une croissance de plus en plus difficile pour une plantule atteinte de sénilité. Les cotylédons trouvent dans l'endosperme abondant qui les entoure les matières sucrées dont ils ont besoin, les graines sont grosses avec de larges réserves. Les cotylédons usent les réserves à leur disposition et la plantule retarde le moment où elle sera autotrophe pour le carbone. La germination devient ainsi progressivement hypogée.

On voit donc qu'il est parfois possible de mettre en relation des résultats d'études physiologiques avec des considérations évolutives, ce qui élargit nettement leur portée.

([1]) C. Bulard, *Recherches expérimentales sur la germination et sur la croissance des organes de plantules de quelques Gymnospermes* (*Thèse Sc. nat.*, Toulouse, 1956).

([2]) C. Bulard, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 739.

([3]) H. Gaussen, *Les Gymnospermes actuelles et fossiles*, Toulouse, 1943-1955.

([4]) H. Gaussen, *Rev. gén. Sciences pures et appliquées*, 52, 1942-1945, p. 103.

([5]) Y. de Ferré, *Les formes de jeunesse des Abiétacées : Ontogénie-phylogénie* (*Thèse Sc. nat.*, Toulouse, 1952).

BIOLOGIE. — *Influence de l'alimentation et de l'effet de groupe sur la pigmentation des chenilles de* Plusia gamma *L.* Note (*) de M. **René Cayrol**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La pigmentation des chenilles de *Plusia gamma* élevées isolément varie faiblement suivant les conditions du milieu; elle diffère fortement lorsqu'intervient l'effet de groupe.

Certains facteurs du milieu peuvent avoir une influence très importante sur la coloration des chenilles de *Plusia gamma* L. En adoptant une gamme colorimétrique voisine de celle de Long (1 pour les chenilles très claires, 7 pour les chenilles très foncées) et en effectuant dans tous les cas les notations lorsque les larves parviennent au milieu du dernier âge, nous avons constaté que les chenilles élevées isolément ont en général une pigmentation voisine de 2,5 quelle que soit la plante alimentaire, la pigmentation 1 ne pouvant être obtenue que dans certains cas particuliers et notamment en supprimant les stimuli visuels.

Si l'on fait intervenir l'effet de groupe, on constate que les chenilles sont plus pigmentées mais que les lots présentent d'assez grandes différences suivant les conditions auxquelles ils sont soumis. L'alimentation, notamment, joue un grand rôle : ainsi les larves nourries avec des feuilles de Betterave peuvent avoir, dans certains cas, une pigmentation moyenne de 6,2 alors que la coloration de chenilles élevées dans les mêmes conditions mais alimentées avec des feuilles de Plantain, n'est jamais supérieure à 5,3.

La composition des tissus foliaires varie au cours de l'année; elle diffère également sur une même plante entre les jeunes feuilles et les feuilles âgées. Nous avons essayé de déterminer l'influence de l'âge des feuilles de Plantain sur la pigmentation des chenilles qui les consomment, mais les résultats obtenus jusqu'ici montrent, qu'au printemps tout au moins, cette influence est pratiquement nulle, la pigmentation des larves élevées en groupe conservant dans tous les cas une valeur voisine de 3,8.

Du mois de juin 1953 au mois d'avril 1954, nous avons élevé, en groupe, six générations successives de chenilles (*cf.* tableau). Pendant toute la durée de l'expérience, les larves ne consommèrent que des feuilles de Plantain.

Les chenilles de la 1[re] génération et, dans une certaine mesure, celles de la 3[e], alimentées respectivement en juin et en octobre avec des feuilles prélevées sur des plantes poussant en plein champ ne présentèrent qu'une pigmentation peu marquée (4,2-3,9). En revanche les chenilles de la 2[e] génération, élevées en juillet-août, et celles de la 5[e] génération, alimentées avec des feuilles cueillies en plein air au mois de janvier, furent dans

l'ensemble très fortement pigmentées (5,2-5,3). Notons également qu'au mois de décembre et malgré leur densité relativement faible, les larves de la 4e génération ayant consommé du Plantain poussant en serre froide eurent une teinte relativement foncée (4,7). Par ailleurs, quels que soient le nombre et la densité des chenilles dans chaque lot, la pigmentation resta faible (3,6-4) chez les larves des 5e et 6e générations dont l'alimentation était constituée par des feuilles récoltées sur des plantes forcées en serre pendant l'hiver.

Génération.	Période correspondant au développement larvaire.	Origine de la plante aliment. (Plantain).	Nombre de chenilles dans chaque lot (volume des cages, 2 dm³).	Nombre de lots.	Coloration moyenne.
	10 mai-3 juin	Feuilles âgées	50	3	3,8
		Feuilles jeunes	50	3	3,9
1.....	3-22 juin	Plein air	200	3	4,2
2.....	18 juillet-10 août	Plein air	200	5	5,3
		(betterave)	(200)	(3)	(6,3)
3.....	3-25 octobre	»	25	6	3,9
4.....	3-25 décembre	Serre froide	25	3	4,7
5.....	3-23 février	Plein air	50	2	5,3
		Serre chaude	50	4	4
6.....	29 mars-19 avril	Serre chaude	200	3	3,6-4

Les feuilles de cette dernière série sont le siège d'un métabolisme que l'on pourrait qualifier d'anormal, leur croissance ayant été rapide alors qu'elles étaient soumises à une courte photopériode. Cette notion de métabolisme anormal ne suffit pas cependant à rendre compte de tous nos résultats puisque, comme nous l'avons mentionné ci-dessus, les chenilles élevées au printemps et en automne sont également peu pigmentées. Dans de telles conditions, seules les feuilles récoltées au cours de périodes correspondant à un ralentissement ou à un arrêt de la végétation paraissent capables de déterminer chez les chenilles une pigmentation importante.

En dehors des fluctuations individuelles des larves dans le domaine du métabolisme pigmentaire, le degré de pigmentation atteint par les chenilles de *Plusia gamma* semble donc tributaire d'une ou de plusieurs substances inhibant ou conditionnant soit le processus de la pigmentation, soit la dégradation des pigments formés au cours de la vie larvaire. Les quantités de cette substance présentes dans le corps de la chenille seraient, dans le cas du Plantain tout au moins, subordonnées dans une certaine mesure aux conditions de végétation auxquelles a été soumise la plante-hôte.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

BIOLOGIE. — *Modifications morphologiques expérimentales chez* Hypogastrura Boldorii *Denis* (*Collembole*). Note (*) de M. **Paul Cassagnau**, transmise par M. Albert Vandel.

Poursuivant notre étude expérimentale des variations morphologiques observées dans le genre *Hypogastrura* ([1]), nous avons soumis de très nombreux individus immatures (800 environ) de l'espère *H. Boldorii* Denis à des températures variées.
Nous indiquons ici les premiers résultats obtenus.

H. Boldorii vit dans le Sud-Ouest de la France aussi bien en plaine qu'en montagne. Nous avons suivi une très grosse colonie dans la vallée d'Aure (Hautes-Pyrénées) à 1 600 m d'altitude. Les adultes qui pullulent en automne, pondent vers le mois d'octobre. Les premières éclosions ont lieu début novembre. Les jeunes se développent durant tout l'hiver dans un humus qui reste aux alentours de 0° jusqu'en avril-mai. Cette génération sera adulte au mois de juillet-août.

En plaine ou à faible altitude (400-500 m) les colonies observées ont une évolution très différente. Dans la région toulousaine les adultes pullulent certaines années (janvier 1954, par exemple). Seuls persistent, en grand nombre, chaque hiver, de jeunes individus qui disparaissent vers le mois d'avril sans avoir eu le temps de devenir adultes. Leur disparition est précédée de modifications profondes décrites ci-dessous. Nous avons rencontré de telles colonies aberrantes dans la Haute-Garonne, le Tarn, le Tarn-et-Garonne, l'Ariège.

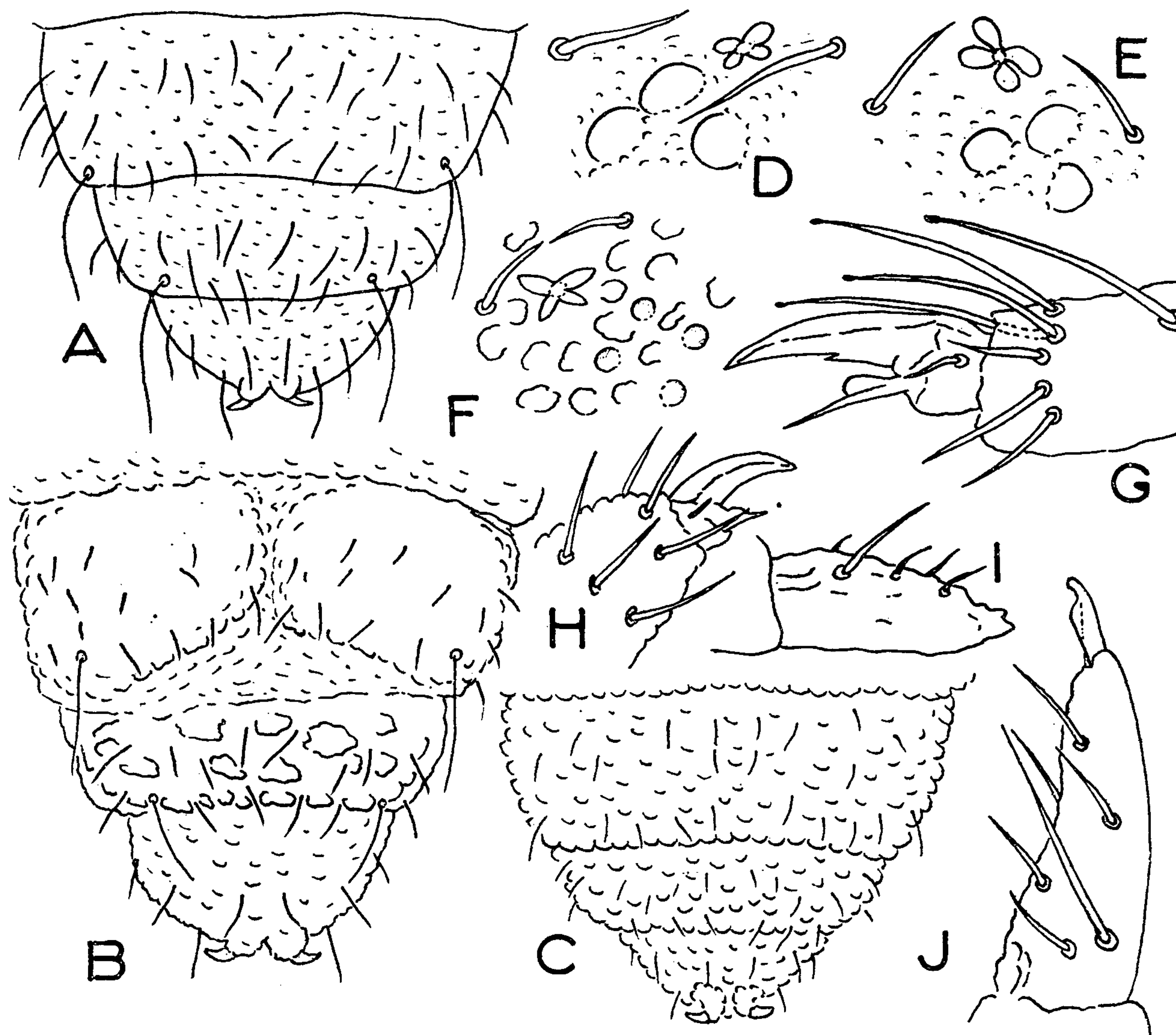
Disons tout de suite que les adultes ne subissent aucune transformation. D'autre part, les jeunes de la station pyrénéenne ont été soumis à des températures très variées sans présenter le moindre changement de forme. Une température supérieure à 18-20° provoque une élévation brutale de la mortalité jusqu'à disparition complète de la colonie. L'hypothèse de l'existence de deux races physiologiquement différentes est aussi séduisante que logique.

Description des trois formes. — Nous avons pu observer dans nos élevages trois formes bien distinctes d'immatures, issues les unes des autres.

1° Une première forme (forme A ou *normale*), réplique absolue de l'adulte, sans orifice sexuel bien entendu (*fig.* A, D, J, G).

2° Une forme B ou forme *proxenyllodienne,* issue de la précédente. Elle est caractérisée par la réduction de la mandibule, de la griffe et des ergots et par l'apparition de caractères tégumentaires extraordinaires : deux plages lisses, bordées de granules plats sur le quatrième segment abdominal, grain tégumentaire très fort en « pavés » sur le cinquième, réduction de taille des soies du corps (*fig.* B). C'est cette deuxième forme que nous avions décrite en 1952 sous le nom de *Proxenyllodes aberrans* ([2]).

3° Une forme terminale C ou *brachystomellienne*, caractérisée par une exagération du grain tégumentaire sur tout le corps (*fig.* C), la réduction presque totale des pièces buccales, une brachystomie accentuée, la réduction des cornéules (*fig.* F), de la griffe et des ergots (*fig.* H) et surtout de la furca. Celle-ci est représentée par deux mucrodentes de forme très vague avec un mucron des plus aberrants (*fig.* I).



A, B, C, derniers segments abdominaux des formes A, B, C.
D, E, F, cornéules, organe post-antennaire et grain tégumentaire des formes A, B, C.
G, H, griffes de P III des formes A et C.
I, J, mucrodens des formes C et A.

Les formes B et C ont une activité très réduite, ne se nourrissent pas et semblent avoir une anatomie interne très régressée.

Il ressort de nos observations que :

— la forme A se transforme en B à partir d'une température relativement basse (10-15°). A 18-20° la mortalité étant très élevée, il ne nous est pas permis de donner un pourcentage quelconque de transformation. Les témoins sont restés un mois et demi à 0-3° sans se transformer ;

— la forme B maintenue un mois à 18-20° se transforme en C à 100 % ; maintenue à 0-3° pendant un mois, elle reste à ce stade ;

— la forme C maintenue deux mois à 18-20° reste à ce stade; mise à 0-3°, elle ne tarde pas (vers le 15e jour) à revenir au stade A soit directement, soit en passant par une forme intermédiaire entre A et B.

Nos résultats sont encore trop incomplets pour que nous puissions tirer les conclusions d'un tel bouleversement morphologique. Nous tenons à préciser d'autre part que nous ne considérons pas la température comme l'unique facteur entrant en jeu ici, mais bien plutôt comme le déclencheur ou le stimulant de tout un processus de modifications propres à l'espèce, modifications dues vraisemblablement à un dérèglement du métabolisme normal des individus placés dans des conditions de vie défavorables.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) P. Cassagnau, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1483.

(2) P. Cassagnau, *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, **87**, 1952, p. 305-312.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de l'adrénaline et de l'hormone de croissance antéhypophysaire sur le phosphate minéral et les phosphates labiles de l'utérus de Rat.* Note (*) de Mlle **Danièle Gautheron**, MM. **Pierre Volfin** et **Hubert Clauser**, présentée par M. Robert Courrier.

L'adrénaline et l'hormone de croissance font varier les niveaux de phosphate minéral et d'esters phosphoriques riches en énergie dans l'utérus du jeune rat pubère. Ces variations sont discutées en fonction des inhibitions du métabolisme, observées précédemment.

Dans un récent travail (1) l'influence de la *l*-adrénaline et de l'hormone de croissance sur la respiration de l'utérus de rat a été étudiée. L'action du 2.4-dinitrophénol sur l'inhibition observée dans les deux cas suggérait la possibilité d'une accumulation de phosphates riches en énergie sous l'influence de ces deux hormones. D'autre part, l'hypothèse d'une action de l'adrénaline par l'intermédiaire de l'hormone de croissance avait été envisagée. Il semblait donc nécessaire de déterminer les variations éventuelles des fractions phosphatées acido-solubles, après injection de ces deux hormones. Les résultats obtenus font l'objet de la présente Note.

Les rats sont en tout point identiques à ceux utilisés pour l'étude de la respiration (1). Ils sont tués par décapitation 45-50 mn après l'injection d'adrénaline et 20-24 h après injection d'hormone de croissance, comme précédemment. Les dosages de phosphate sont faits par les méthodes indiquées dans une Note précédente (2).

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus exprimés en microgrammes de P pour 100 mg de poids frais d'organe.

Conditions (nombre d'animaux).	Poids moyen (g).	P minéral réel.	$P_{0\,mn}$.	Esters (type phosphocréatine).	$P_{7\,mn}$.
Rats témoins (22)........	85	18,7 ± 1,0	23,3 ± 0,9	5,3 ± 1,0	8,3 ± 1,0
Rats injectés d'adrénaline 91,5 µg/100 g (20)......	80	28,4 ± 1,3	31,9 ± 1,1	3,6 ± 0,9	4,2 ± 0,7
Rats injectés d'hormone de croissance 50 µg (31)...	83	16,9 ± 0,8	24,3 ± 1,1	7,2 ± 1,2	13,3 ± 2,1
Rats adultes témoins (7)...	206	18,6 ± 1,0	22,7 ± 1,2	3,9 ± 1,0	7,1 ± 1,6
Rats adultes injectés d'adrénaline 200 µg (4)......	214	18,8 ± 0,9	22,7 ± 1,1	3,9 ± 1,2	7,1 ± 1,6

$P_{0\,mn}$ = phosphate minéral réel + esters du type phosphocréatine.
$P_{7\,mn}$ = phosphate hydrolysable en 7 mn dans HCl N à 100°.

Ces résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. L'adrénaline augmente considérablement le contenu de l'utérus du jeune rat pubère en phosphate minéral réel. Elle diminue, d'autre part, la quantité totale de phosphates riches en énergie. Cette diminution est significative ($P < 0{,}01$).

Il n'y a plus de variation des fractions phosphatées sous l'influence de l'adrénaline chez le Rat adulte. Cette constatation concorde avec le fait que la respiration de l'utérus de ce même rat n'est pas inhibée par l'adrénaline ([1]).

2. L'injection d'hormone de croissance ne fait pas varier de façon significative le niveau de phosphate minéral réel dans l'utérus. En revanche l'augmentation du niveau des esters riches en énergie est assez forte (+62%) et peut être considérée comme significative ($P < 0{,}05$).

Étant donné que les actions de l'adrénaline et de l'hormone de croissance aboutissent à une répartition différente des fractions phosphatées de l'utérus, l'hypothèse selon laquelle l'adrénaline agirait sur la respiration de cet organe par l'intermédiaire d'une secrétion accrue d'hormone de croissance doit être écartée. L'augmentation du phosphate minéral réel et la diminution des esters phosphoriques labiles dans l'utérus du jeune rat sous l'influence de l'adrénaline ne permettent pas de donner une explication immédiate à l'inhibition de la respiration si l'on tient compte de l'action du 2.4-dinitrophénol sur ce phénomène. D'autre part, l'action connue de l'adrénaline sur la phosphorylase du muscle ([3]) ne permettait pas de prévoir une accumulation de phosphate minéral réel sous l'influence de cette hormone.

L'accumulation de phosphates riches en énergie sous l'influence de l'hormone de croissance concorde avec l'inhibition observée sur la respiration de l'utérus et l'action du 2.4-dinitrophénol sur cette inhibition. Une étude plus poussée sera cependant nécessaire pour expliquer le mécanisme de cette action.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) D. GAUTHERON et H. CLAUSER, *Biochim. Biophys. Acta* (sous presse).

(2) P. VOLFIN, H. CLAUSER et D. GAUTHERON, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 522.

(3) E. W. SUTHERLAND, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 54, 1951, p. 693.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Chromatographie des 2.4-dinitrophénylhydrazones des produits d'oxydation et de dégradation de l'acide ascorbique*. Note (*) de MM. **BARTHÉLEMY DREVON**, **CLAUDE NOFRE** et **ANDRÉ CIER**, transmise par M. René Fabre.

L'étude systématique de la solubilité des 2.4-dinitrophénylhydrazones des dérivés d'oxydation et de dégradation de l'acide ascorbique, en vue de leur séparation chromatographique sur papier nous a conduits à faire usage d'un solvant quaternaire constitué par un mélange de toluène, d'acétone, d'acide acétique et d'eau. Ce mélange a permis de résoudre sans difficulté un problème auquel ni l'emploi des solvants ternaires habituels (butanol/éthanol/eau ou alcool amylique tertiaire/éthanol/eau), ni celui des solvants binaires antérieurement préconisés pour séparer les 2.4-dinitrophénylhydrazones d'autres céto-acides (heptane/méthanol ou pétrole/éthanol) (1), (3) n'avaient permis d'apporter une solution satisfaisante.

Le solvant qui nous a donné les meilleurs résultats est un mélange : toluène : 2 ; acétone : 1 ; solution aqueuse d'acide acétique à 5 % : 1. On utilise la phase organique limpide, après un repos de 24 h. La séparation est satisfaisante et le développement très rapide. *Les 2.4-dinitrophénylhydrazones* sont préparées selon Roe et Oesterling (5) en milieu sulfurique 9N et isolées par centrifugation. Si les solutions de céto acides sont très diluées, il est préférable d'extraire les 2.4-dinitrophénylhydrazones du milieu réactionnel par l'acétate d'éthyle ou par un mélange : toluène : 2 ; acétone : 1. Ce procédé permet de caractériser 0,000 005 g (5 μg) de céto acide dans une prise d'essai quelconque.

La séparation est réalisée par chromatographie ascendante sur papier Arches 302. La coloration propre — rouge ou jaune — des 2.4-dinitrophénylhydrazones permet de suivre la marche de l'opération : le front du solvant atteint déjà 25 cm, en 80 mn environ à + 20°. La révélation des spots n'est pas nécessaire ; on peut cependant intensifier le contraste avec le fond du papier en pulvérisant une solution diluée d'hydroxyde de sodium : les spots virent au bleu vif.

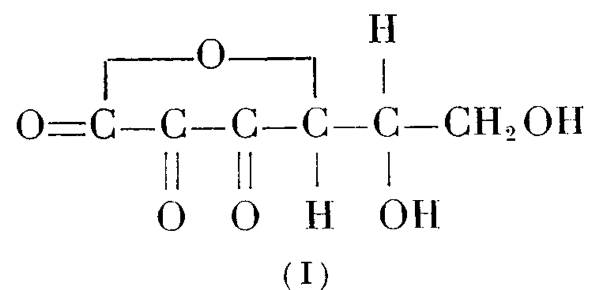
Résultats. — 1° L'oxydation de l'acide ascorbique par l'iode permet d'obtenir deux formes de l'*acide déhydroascorbique*, caractérisées par des 2.4-dinitrophénylhydrazones isomères nettement séparées par la chromatographie :

— l'une est rouge et de $R_f = 0,7$;

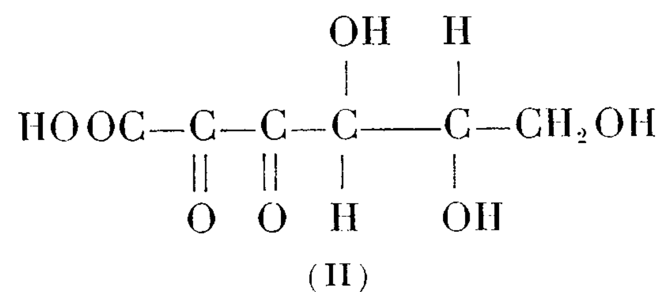
— l'autre — beaucoup moins abondante — est jaune et son R_f, plus difficile à mesurer, est inférieur à 0,1.

Ces deux formes se distinguent encore par leurs solubilités; la seconde (jaune) étant seule soluble dans l'eau.

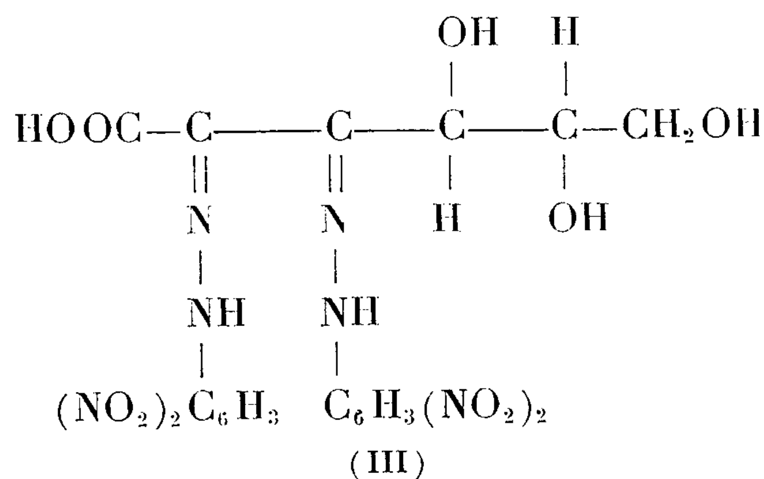
2° L'ouverture de l'anneau lactonique de l'acide déhydroascorbique (schéma I) conduit classiquement à l'*acide* 2.3-*dicétogulonique* (schéma II), dont la 2.4-dinitrophénylhydrazone (schéma III), identique à celle de l'acide déhydroascorbique existe sous les deux formes isomères décrites, de coloration et de R_f différents. Tous ces dérivés (II, III) sont solubles dans les solutions de carbonate neutre de sodium, ce qui semble indiquer la présence d'un groupement carboxylique libre dans les deux cas. La formation de la 2.4-dinitrophénylhydrazone de l'acide déhydroascorbique doit donc s'accompagner — dans nos conditions opératoires — d'une ouverture du cycle lactonique selon le schéma ci-dessous. Ces résultats ne concordent pas avec ceux obtenus par Penney et Zilva [4], qui seraient parvenus à différencier les dinitrophénylhydrazones des deux acides.



(I)



(II)



(III)

Ces points établis, nous avons étudié la dégradation de l'acide ascorbique en solution aqueuse à la température de $+55°$ en l'absence de la moindre trace d'ions métalliques. Cette « thermolyse » s'accompagne d'une libération progressive d'anhydride carbonique et — dès le second jour — d'un brunissement marqué.

Les 2.4-dinitrophénylhydrazones des substances carbonylées qui résultent de l'altération de l'acide ascorbique ont été isolées directement, à partir de la solution altérée. Leur chromatographie nous a permis de caractériser et d'isoler quatre dérivés de R_f : 0,71, 0,76, 0,82 et 0,90. Le spot rouge foncé

de R_f 0,76 est celui de la 2.4-dinitrophénylhydrazone des acides déhydroascorbique et dicétogulonique. L'hydrazone dont le $R_f = 0{,}90$ paraît être celle de la réductone : C—OH=C—OH—CHO, qui se forme par chauffage des oses en milieu alcalin. La caractérisation des autres substances est actuellement en cours.

En résumé. — 1° La méthode chromatographique proposée — de portée générale — permet une séparation correcte des 2.4-dinitrophénylhydrazones des céto-acides; elle est applicable à l'étude des dérivés de l'acide ascorbique.

2° Dans les produits d'altération de l'acide ascorbique (thermolyse à + 55°) nous avons isolé et caractérisé par les R_f de leurs 2.4-dinitrophénylhydrazones les acides déhydroascorbique et 2.3-dicétogulonique ainsi qu'une substance ayant les mêmes caractéristiques que la réductone.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) D. Cavallini, N. Frontali et G. Toschi, *Nature*, **163**, 1949, p. 568.
(2) F. A. Isherwood et R. L. Jones, *Nature*, **175**, 1955, p. 419.
(3) J. G. Kirchner et G. I. Keller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 1867.
(4) J. R. Penney et S. S. Zilva, *Biochem. J.*, **37**, 1943, p. 403.
(5) J. H. Roe et M. J. Oesterling, *J. Biol. Chem.*, **152**, 1944, p. 511.

TOXICOLOGIE. — *Sur la toxicité des acides et diéthylamides de la série vanillique.* Note (*) de M. **Fernand Caujolle**, Mlle **Denise Meynier** et M. **Jean-Marie Farthouat**, transmise par M. René Fabre.

Des différences notables ont été mises en évidence dans la toxicité de la vanilline (1), de l'isovanilline (oxy-3 méthoxy-4 benzaldéhyde) (2) et de l'orthovanilline (oxy-2 méthoxy-3 benzaldéhyde) (3) vis-à-vis de la Souris et du Chien. Ces différences se retrouvent à l'égard du Rat; ainsi, les DL 50 (doses léthales 50) caractéristiques, déterminées par injections intrapéritonéales au Rat blanc (de poids égal à 120 ± 10 g), à échéance de 24 h, sont les suivantes :

Substance injectée (en sol. aq. isotonique de pH $8 \pm 0{,}5$).	Doses maxima jamais mortelles	DL_{50} (Kaerber)	Doses minima toujours mortelles.
	exprimées en grammes par kilogramme d'animal.		
Vanilline	0,700	1,160	1,700
Isovanilline	0,900	1,276	1,700
Orthovanilline	0,200	0,347	0,500

Il nous a paru intéressant de rechercher les modifications de la toxicité susceptibles de résulter de la transformation des groupes aldéhydiques de ces substances en groupes carboxylés ou diéthylamidés; à cette fin les acides et les diéthylamides correspondants ont été préparés suivant les techniques classiques, le diéthylamide isovanillique (F_{inst} 117-118°) et le

diéthylamide orthovanillique (F 86°) ont été ainsi obtenus pour la première fois.

Tous les produits étudiés ont été injectés par voie intrapéritonéale à des lots homogènes de Rats blancs; les substances étaient solubilisées dans du sérum isotonique ajusté à pH 8 ± 0,5.

Les résultats, obtenus dans les 24 h, sont réunis dans le tableau ci-dessous :

Substance injectée (en sol. aq. isotonique de pH 8 ± 0,2).		Doses maxima jamais mortelles	DL_{50} (Kaerber)	Doses minima toujours mortelles.
		exprimées en grammes par kilogramme d'animal.		
Acide	Vanillique ([1])	4,000	5,020	6,000
	Isovanillique	1,700	2,974	4,300
	Orthovanillique	1,000	2,056	3,200
Diéthylamide	Vanillique	0,023	0,028	0,033
	Isovanillique	0,500	0,637	0,750
	Orthovanillique	0,415	0,643	0,765

Tous les animaux survivants ont été mis en observation pendant des périodes minima de 30 jours; nous n'avons pas observé de phénomènes toxiques différés.

Les données ci-dessus, acquises sur un total de 1140 animaux, autorisent les conclusions suivantes :

1° les trois acides de la série vanillique étudiés sont nettement moins toxiques que les aldéhydes correspondants, ce qui confirme la règle générale de détoxication des substances aromatiques par carboxylation;

2° les diéthylamides sont nettement plus toxiques que les acides correspondants;

3° le diéthylamide vanillique présente une agressivité 200 fois plus élevée que celle de ses deux isomères; ce fait est d'autant plus remarquable que l'acide correspondant est le moins toxique des trois acides essayés;

4° la position sur le noyau du substituant variable [—COH ou —COOH ou —CO.N $(C_2H_5)_2$] par rapport aux deux substituants constants (—OH et —OCH_3) exerce une influence sur la toxicité; cette influence, qui peut être très considérable, dépend de la nature chimique de ce troisième substituant : ainsi tandis que les toxicités des aldéhydes varient du simple au quadruple et celles des acides du simple au double, le diéthylamide vanillique est 26 fois plus toxique que ses isomères. Ces remarques mettent en lumière les difficultés qui s'opposent à la prévision des toxicités, même au sein d'une série homogène, du fait de la permanente interdépendance de deux facteurs (position et structure des substituants) trop souvent considérés comme distincts.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) F. Caujolle, D. Meynier et C. Moscarella, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2549.

(2) F. Caujolle et D. Meynier, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2029.

(3) F. Caujolle et D. Meynier, *Ann. Pharm. fr.*, 12, 1954, p. 12.

(4) En raison de la très faible toxicité de l'acide vanillique les solutions ont dû être injectées hypertoniques.

SÉROLOGIE. — *Variations des protéines, glyco et lipoprotéines du sérum de Chien normal selon l'âge (Électrophorèse sur papier).* Note (*) de MM. **Joseph Groulade** et **Paul Groulade**, présentée par M. Clément Bressou.

Chez le Chien normal : les protéines totales et les fractions protéiques, augmentent avec l'âge à l'exception des globulines α_1; les glycoprotéines α_1 prédominent chez le jeune, le groupe β croît régulièrement; les lipoprotéines α_1, atteignent un maximum entre 1 et 2 ans, le groupe β diminue avec l'âge, une fraction de mobilité nulle est fréquente.

Les protéines totales sont déterminées par la méthode dencimétrique de Philips et van Slyke.

Le dépôt de sérum correspond à un poids constant de protéines (7,5 mm^3 pour un taux de 72 g/l). Le volume de 40 mm^3 est uniforme pour les glyco- et lipoprotéines. L'appareil de séparation à chevalet horizontal avec évaporation limitée supporte six bandes de papier Schleicher et Schull 2034 *a* imprégnées de tampon de Durrum (pH 8,6, force ionique 0,1) soumises pendant 6 h à un courant de 8 V/cm et 0,30 mA/cm, puis séchées en 15 mn par des rayons infrarouges.

Les protéines sont révélées par le noir d'« amide 10 B », les glycoprotéines par le réactif de Schiff après oxydation per-iodique, les lipoprotéines par le noir « cérol B »; la densité optique des taches est déterminée à travers un filtre orange pour les protéines et les lipoprotéines, un filtre vert (Wratten 55) pour les glycoprotéines.

Les surfaces des courbes des protéines sont décomposées par la méthode des parallèles en six fractions : albumines, α_1, α_2, β_1, β_2 et γ. Pour les glyco- et lipoprotéines, les fractions α sont fusionnées de même que les β. Les lipidogrammes comportent souvent des fractions immobiles qui ont été comptées avec les γ, une trace minime correspondant aux albumines est incluse dans les α_1.

L'échantillon se compose de 76 chiens normaux âgés de 1 mois à 18 ans, dont 69 comprenaient 34 femelles et 35 mâles. Ils sont répartis en sept groupes comptant de 8 à 17 sujets : 1 mois, 1,5 mois, 2 à 3 mois, 4 à 12 mois, 1 à 2 ans, 3 à 9 ans, plus de 9 ans. Ils n'ont présenté pendant le mois précédent et le mois suivant l'examen aucun signe pathologique; le taux

d'urée est inférieur à 0,50 g/l. Pour 21 sérums les coefficients glyco- et lipoprotéiques ont été déterminés par comparaison avec un standard humain. Pour chaque résultat la moyenne et l'écart quadratique ont été calculés.

Les protéines totales, très variables à l'intérieur d'un même groupe, sont très basses à 1 mois ($29,1 \pm 3,5$), augmentent progressivement pour atteindre $56,5 \pm 8,1$ chez un sujet de plus de 9 ans. La valeur relative des albumines diminue ensuite. Le groupe α est caractérisé par une prédominance de la fraction rapide chez le jeune, puis de la fraction lente à partir de 2 ans. Les fractions β sont à peu près également réparties, au-dessus de 2 ans la composante β_1 s'élève.

Le pic β_2 est toujours bien individualisé. La fraction γ va de $0,8 \pm 1,8$ (1 mois) à $16 \pm 5,6$ (plus de 9 ans).

L'expression en valeur absolue montre que toutes les fractions s'élèvent avec l'âge à l'exception des globulines α_1 qui gardent une valeur stable comprise entre 3 et 4 g/l. Les valeurs des globulines γ quadruplent.

Les glycoprotéines ont des valeurs relatives assez stables entre $10,4 \pm 6,3$ et $13,9 \pm 3,9$ pour les albumines, entre $46,4 \pm 5$ et $36 \pm 8,6$ pour le groupe α avec prédominance des fractions rapides jusqu'à 4 mois, entre $27,6 \pm 9,7$ (jeunes) et $34,8 \pm 4,4$ (âgés), pour le groupe β où les fractions rapides prédominent jusqu'à 12 mois, entre $10,4 \pm 2,8$ et $13,9 \pm 5,9$ pour les fractions γ sans corrélation avec l'âge. Cette fraction est régulièrement inférieure chez les femelles, le coefficient glycoprotéique de $76,5 \pm 3,8$ à 1 mois, puis $87,6 \pm 8,4$ entre 4 et 12 mois et $92 \pm 5,6$ entre 3 et 9 ans, montre que l'ensemble croît avec l'âge.

Les lipoprotéines varient avec l'âge mais aussi avec les individus à l'intérieur d'un groupe. Les α_1 toujours plus importantes, sont plus basses à 1 mois ($46,7 \pm 5,2$) et atteignent leur maximum entre 1 et 2 ans ($70 \pm 4,6$).

Le groupe α_2, quelquefois difficile à séparer du précédent, est plus important à partir de 3 mois et atteint un maximum entre 4 et 12 mois ($15,3 \pm 5,2$). Le groupe β_1, très important chez le jeune diminue avec l'âge. Le groupe γ, en général peu important, est souvent augmenté par une fraction de mobilité nulle dont la valeur relative dépasse 15 % dans 20 cas et paraît indépendante de l'âge.

Le coefficient, de $96 \pm 5,8$ à 1 mois, atteint son maximum entre 4 et 12 mois ($114,8 \pm 11,3$) et son minimum entre 3 et 9 ans ($88 \pm 12,7$). Les variations portent surtout sur la fraction α_1.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

IMMUNOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'action des antibiotiques sur l'immunité. Action du chloramphénicol sur la production d'anticorps vis-à-vis de germes tués.* Note (*) de MM. **Aldo Farhi** et **André Lamensans**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le chloramphénicol n'exerce pratiquement pas d'influence sur l'apparition des anticorps agglutinants ou protecteurs mais, chez les lapins traités par l'antibiotique, la diminution de ces anticorps est plus rapide que chez les lapins témoins.

Le présent travail se rapporte à l'action du chloramphénicol sur l'apparition et l'évolution des anticorps agglutinants et protecteurs chez des lapins immunisés avec une suspension de germes (*Salmonella typhi*) tués par le formol.

1. Techniques. — L'expérience a porté sur 20 lapins blancs, mâles, de poids moyen : 2,5 kg, répartis, selon les nombres au hasard, en deux groupes de 10 lapins : le lot A, immunisé, témoin et le lot B, immunisé et traité par le chloramphénicol.

Traitement. — La préparation d'antibiotique utilisée était une suspension de chloramphénicol dans l'huile d'olive stérile. Les animaux du lot A ont reçu, par voie intramusculaire, deux injections quotidiennes d'huile d'olive. Les animaux du lot B ont reçu, par voie intramusculaire, la suspension huileuse d'antibiotique, à raison de 65 mg de chloramphénicol par kilogramme de poids et par jour, en deux injections. Le traitement, commencé 24 h avant le début de l'immunisation et poursuivi jusqu'au 25ᵉ jour après la première vaccination, a été interrompu durant les deux jours précédant les deux premiers prélèvements.

Les animaux des deux lots ont été nourris avec une provende vitaminée, des feuilles de choux frais et de l'eau.

Immunisation. — Une suspension formolée de *S. typhi* (souche Ty 2) a été administrée aux lapins des deux lots, par voie intraveineuse, selon le mode suivant :

Jours	1	5	9
Nombre de germes (en milliards)	1	2	4

Épreuves. — Sur les lapins des deux lots, trois prélèvements de sang (I, II, III) ont été effectués respectivement les 7ᵉ, 20ᵉ et 65ᵉ jours à compter du début de l'expérience. L'examen des sérums a porté, d'une part sur leur teneur en agglutinines O, H et Vi, d'autre part sur leur pouvoir protecteur à l'égard d'infections de Souris et d'embryons de Poulet par les mêmes germes vivants. Les taux en agglutinines ont été

déterminés par les dilutions limites auxquelles les sérums agglutinaient les suspensions standardisées O, H et Vi. Pour les épreuves de séroprotection, les sérums du lot A ont été groupés en un « mélange A », ceux du lot B en un « mélange B ». Les épreuves de séroprotection sur Souris ont porté chaque fois sur un total de 180 souris : 36 souris servant de témoins de virulence du germe, les autres étant réparties en deux groupes de 72. Les épreuves de séroprotection sur œufs embryonnés ont porté sur 70 œufs pour le second prélèvement et sur 86 œufs pour le troisième.

Le principe des techniques de séroprotection a été le suivant : les souris ont reçu un nombre constant de germes avec des dilutions croissantes de sérum; les embryons de Poulet, au contraire, ont reçu une dilution constante de sérum avec un nombre variable de germes. Pour évaluer les résultats, nous avons considéré les dilutions de mélanges protégeant 50 % des souris et les DL 50 (doses léthales 50) pour les œufs embryonnés (technique J. Grabar et S. Le Minor); les déterminations ont été basées sur la méthode statistique de Reed et Muench.

2. Résultats. — A. *Dosages d'agglutinines.* — Les moyennes des taux limites d'agglutination sont données dans le tableau suivant :

Suspensions… …	O.			H.			Vi.	
Prélèvements……	I.	II.	III.	I.	II.	III.	II.	III.
Lot A………	1/8 200	1/6 500	1/1 250	1/2 600	1/5 400	1/1 250	1/2 700	1/660
Lot B………	1/5 400	1/6 500	1/ 500	1/1 500	1/3 000	1/ 660	1/2 600	1/330

B. *Épreuves de séroprotection.* — *a.* Sur Souris : Dilutions de sérum protégeant 50 % des animaux :

Prélèvements………	II.	III.
Mélange A………	1/8	1/8
Mélange B………	1/8	1/2

b. Sur embryons de Poulet : Les DL 50 obtenues ont été les suivantes :

Prélèvements………	II.	III.
Témoins………	8 germes	9 germes
Mélange A………	1 000 »	2 200 »
Mélange B………	1 150 »	800 »

3. Conclusions. — Le chloramphénicol n'a pratiquement pas exercé d'influence sur l'apparition des anticorps agglutinants ou protecteurs mais, chez les lapins traités par l'antibiotique, la diminution de ces anticorps a été plus rapide que chez les animaux témoins.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

ÉCONOMIE RURALE. — *Age et digestibilité chez le Porc.* Note (*) de Mme **Geneviève Charlet-Léry** et M. **Zelmen Zelter**, présentée par M. Clément Bressou.

La mesure de la digestibilité d'une ration synthétique, de composition constante, effectuée sur des porcs de 14 à 31 semaines, montre que, chez cet animal, l'âge n'intervient pas dans l'utilisation digestive des matières sèche et organique.

L'âge constitue-t-il un facteur susceptible d'influencer l'utilisation digestive de la ration chez le Porc ?

Certains auteurs ont observé, soit sur lapin (1), soit sur mouton (2) une amélioration de la digestibilité de l'azote et des substances organiques avec l'avancement de l'âge. Selon d'autres (3), le phénomène, qui est très net chez le Porc entre 12 et 32 semaines pour l'azote, le serait beaucoup moins pour la matière organique.

De son côté, Nordfeld (4) affirme que l'utilisation digestive de la ration est plus élevée chez la Truie adulte que chez le Porc en croissance-engraissement.

Watson et coll. (5), par contre, qui expérimentent plusieurs types de régime sur des porcs depuis l'âge de 12 jusqu'à 36 semaines, nient l'intervention de l'âge dans la digestibilité.

L'observation que nous rapportons ici et qui a été faite incidemment au cours d'une étude de l'excrétion azotée fécale endogène chez le Porc, constitue un argument à l'appui de la thèse de ces derniers auteurs.

Trois porcs, pris à l'âge de 11 semaines et gardés en expérience jusqu'à 31 semaines, ont été soumis à une inanition protidique à l'aide d'un régime synthétique composé de : amidon, cérélose, papier filtre, huile de maïs, mélanges minéral et vitaminique (A, D, complexe B y compris choline, acide ascorbique).

Les animaux placés en cages individuelles, ont été nourris *ad libitum* au cours de quatre périodes successives d'une durée de 20 jours chacune; des bilans d'ingesta et d'excréta fécaux ont été établis pour les 10 derniers jours de chacune d'elles; pendant les périodes intermédiaires, les sujets ont reçu une alimentation équilibrée. Les ingestions quotidiennes de matière sèche, qui étaient, au cours de la première période, de 804 g ont atteint 1 778 g lors de la dernière.

Les résultats de nos observations, qui figurent dans le tableau ci-après, montrent que chez le Porc et dans nos conditions expérimentales, l'utilisation digestive de la matière sèche et de la matière organique d'une ration dont la composition est constante, ne subit pas l'influence de l'âge.

Évolution des coefficients de digestibilité (%) de la matière sèche et de la matière organique en fonction de l'âge.

Age des animaux.	Porc D. M. S.	Porc D. M. O.	Porc E. M. S.	Porc E. M. O.	Porc F. M. S.	Porc F. M. O.
14 semaines........	87,2	90,6	82,3	86,2	–	–
20 »	87,2	90,8	83,3	86,5	82,6	86,4
26 »	88,3	91,7	83,4	87,2	81,6	85,7
31 »	88,3	92,2	83,2	86,9	82,5	86,7
Moyenne	87,8	91,3	83,1	86,7	82,2	86,3
	±0,3	±0,4	±0,3	±0,3	±0,2	±0,2

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) F. von Grüningen (d'après communication personnelle de E. Grasemann, Zurich).

(2) W. F. Raymond, C. E. Harris et C. D. Kemp, *J. Brit. Grassl. Soc.*, 1954, p. 209.

(3) W. Thomann, J. Lutz et F. Kaegi, *Verl. Berbandsd. A. G. Bern*, 1934, p. 232.

(4) S. Nordfeld, *Lantbr. Husdjursf. Meddel*, n° 23, 1946, p. 77.

(5) C. J. Watson et coll., *Scient. Agric.* : *a*. 23, 1943, p. 708; *b*. 26, 1946, p. 552.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 AOUT 1956.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** signale la présence de M. **Jean Giaja**, Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie, professeur à l'Université de Belgrade. Il lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Illustration par un exemple de la forme des fonctions d'ondes singulières de la théorie de la double solution.* Note de M. **Louis de Broglie**.

L'auteur montre sur un exemple que l'on peut trouver une équation d'ondes non linéaire possédant une solution qui remplit toutes les conditions nécessaires pour l'interprétation de la Mécanique ondulatoire par la théorie de la double solution.

Comme nous l'avons montré ailleurs [1], l'interprétation de la Mécanique ondulatoire par la théorie de la double solution paraît imposer l'idée suivante : le guidage du corpuscule par son onde u ne peut pas être réalisé quand on admet pour l'onde u une équation d'ondes linéaire et il semble nécessaire que cette équation soit non linéaire. Néanmoins, si l'équation d'ondes est non linéaire, les termes non linéaires qui y figurent ne doivent avoir de l'importance que dans une très petite région, la « région singulière », où les valeurs de u sont très élevées et qui constitue le corpuscule au sens étroit du mot. En dehors de cette très petite région, les termes non linéaires doivent être très faibles et l'équation des ondes, devenant ainsi approximativement linéaire, doit coïncider sensiblement avec l'équation de propagation usuellement employée en Mécanique ondulatoire pour l'onde Ψ.

En creusant cette idée, on s'aperçoit que, pour pouvoir comprendre le succès du calcul usuel des phénomènes d'interférences et de diffraction et celui du calcul usuel des valeurs propres de l'énergie correspondant aux états station-

naires des systèmes quantifiés, il est nécessaire de préciser la forme de l'onde u en supposant qu'à l'extérieur de la région singulière, là où l'équation d'ondes est sensiblement linéaire, u a pour expression

$$u = u_0 + v. \tag{1}$$

En dehors du voisinage immédiat de la région singulière, le terme u_0 doit être extrêmement petit devant v : cette hypothèse, qu'on pourrait nommer le postulat de l'étroite localisation du corpuscule, a une très grande importance dans cette théorie. La fonction u_0 doit croître extrêmement rapidement quand on approche de la région singulière et elle deviendrait infinie si l'on pouvait la prolonger jusqu'au centre de cette région, c'est-à-dire si l'équation linéaire continuait à y être valable. Quant au terme v de l'expression (1), c'est une solution régulière de l'équation linéaire qui doit, au moins en général, coïncider à un facteur constant près avec la forme usuellement admise pour l'onde Ψ dans le problème considéré.

Ainsi, dans le domaine extérieur à la région singulière, u peut être décomposée en une somme de deux termes u_0 et v, l'un étant une solution à singularité ponctuelle et l'autre une solution régulière de l'équation linéaire habituelle. La solution u_0 apparaît alors comme une sorte d'aiguille très fine implantée sur une onde v qui a la même forme que l'onde Ψ. Mais il est essentiel de faire la remarque suivante : l'équation non linéaire en u admet en réalité *une* solution u et ce n'est qu'approximativement que l'on peut décomposer u en une somme de deux solutions u_0 et v de l'équation linéaire dans la région extérieure à la région singulière, ces deux solutions n'étant par suite nullement indépendantes l'une de l'autre. Nous voulons montrer sur un exemple comment ces circonstances peuvent se trouver réalisées.

Considérons le cas simple d'un corpuscule de spin 0 immobile dans un système de référence galiléen, le centre de sa région singulière étant pris pour origine des coordonnées et supposons que l'équation de l'onde u du corpuscule soit l'équation non linéaire

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \Delta u + k_0^2 u = -\frac{1}{C^2} e^{-2\frac{a}{r}} \frac{a^2}{r^4} u^2 u^* \tag{2}$$

avec $k_0 = (2\pi/h) m_0 c$, m_0 masse propre du corpuscule. Le premier membre de l'équation (2) égalé à zéro donnerait l'équation de Klein-Gordon en l'absence de champ. Le second membre non linéaire a une forme en $u^2 u^*$ déjà envisagée, dans le cadre d'idées tout à fait différentes des nôtres, par les auteurs qui ont cherché à introduire de la non-linéarité en Mécanique ondulatoire ; il contient une fonction de la distance r à l'origine que nous avons choisie arbitrairement et où figurent deux constantes C et a dont la première est une constante numérique et la seconde une très petite longueur définissant une sorte de « rayon » du corpuscule à symétrie sphérique. Par définition, nous poserons $\varepsilon = Ca$.

Comme l'on doit avoir $u = f e^{ik_0 ct}$ avec f fonction réelle de r seulement, on trouve pour f l'équation

$$\Delta f \equiv \frac{d^2 f}{dr} + \frac{2}{r}\frac{df}{dr} = \frac{1}{C^2} e^{-\frac{2a}{r}} \frac{a^2}{r^4} f^3 \tag{3}$$

équation qui admet pour solution

$$f = C e^{\frac{a}{r}}. \tag{4}$$

Cette solution prend des valeurs très élevées au voisinage de l'origine (pour $r \ll a$) et devient même infinie pour $r = 0$.

Nous pouvons considérer le domaine extérieur à la région singulière comme définie par $r \gg a$. On voit alors que dans ce domaine extérieur, f prend très approximativement la forme

$$f = C + \frac{\varepsilon}{r} \qquad (\varepsilon = Ca). \tag{5}$$

Ceci correspond au fait, facile à vérifier, que le premier membre de l'équation (3) est de l'ordre de $C/r^2\ a/r$ tandis que le second membre est de l'ordre de $C/r^2\ (a/r)^2$, donc négligeable par rapport au premier membre dans le domaine extérieur. Dans ce domaine, l'équation non linéaire (3) se réduit donc sensiblement à l'équation $\Delta f = 0$ et il est naturel de trouver que f prend approximativement la forme générale d'une solution à symétrie sphérique de cette équation.

Dans la région singulière qui entoure l'origine, là où r est de l'ordre de a ou inférieur à a, les deux membres de l'équation (3) sont du même ordre de grandeur et il faut prendre pour f l'expression rigoureuse (4).

Maintenant, si l'équation linéaire $\Delta f = 0$ était valable partout, sa solution générale à symétrie sphérique serait $f = A + (B/r)$ où les constantes A et B auraient des valeurs arbitraires. Or, dans le domaine extérieur où l'équation de l'onde u se réduit approximativement à l'équation linéaire de Klein-Gordon, nous avons trouvé pour f l'expression (5) qui est bien de la forme $A + (B/r)$, mais avec des valeurs *déterminées* de A et de B, savoir $A = C$ et $B = Ca = \varepsilon$. Et l'on voit bien que ces valeurs sont imposées par la non-linéarité de l'équation de l'onde u dans la très petite région singulière qui entoure l'origine.

La solution « extérieure » (5) est bien de la forme $u = u_0 + v$, u_0 ayant une singularité ponctuelle à l'origine et v étant une fonction régulière (qui se réduit à une constante). De plus, comme l'on a $(u_0/v) = (\varepsilon/Cr) = (a/r)$, on voit aussi que u_0 devient beaucoup plus petit que v dès qu'on s'éloigne de la région singulière. Nous avons donc ainsi retrouvé la décomposition $u = u_0 + v$ de l'onde u dans le domaine extérieur avec toutes les caractéristiques que nous lui souhaitions.

Nous pouvons encore ajouter une remarque. La solution (4) présente une singularité à l'origine. Si l'on pensait, comme le faisait Einstein, qu'il faut éviter l'intervention de singularités dans la représentation des corpuscules, on

pourrait prendre à la place des équations (2) et (3) celle qu'on obtient en y remplaçant r par $\rho = r + \alpha$ où α est une longueur positive beaucoup plus petite que a ($0 < \alpha \ll a$). Grâce à cet artifice, on transformerait la solution (4) en

$$f = Ce^{\frac{a}{\rho}} = Ce^{\frac{a}{r+\alpha}} \quad (6)$$

de sorte que f prendrait au point $r = 0$ une valeur extrêmement grande, mais finie. La modification introduite ne se ferait d'ailleurs sentir que dans le centre de la région singulière, là où $r \ll a$ devient de l'ordre de α. Il en résulte évidemment que toutes les conséquences que nous avions déduites plus haut de l'équation (3) subsisteraient après cette modification.

Naturellement nous n'avons aucune raison de penser que l'équation non linéaire (3) représente réellement la structure d'un corpuscule et qu'elle soit la véritable équation non linéaire de l'onde u d'un corpuscule de spin 0. Mais elle nous offre un exemple simple de la façon dont une non-linéarité très localisée de l'équation du champ ondulatoire u peut avoir pour conséquence de « souder » l'un à l'autre les deux termes de l'expression $u = u_0 + v$ valable dans le domaine extérieur à la région singulière et de déterminer complètement la valeur des coefficients C et ε qui figurent dans u_0 et v.

(1) Voir *Une tentative d'interprétation causale et non linéaire de la Mécanique ondulatoire* (*la théorie de la double solution*), Gauthier-Villars, 1956, chap. XVII.

HYDRAULIQUE. — *Indétermination d'un tourbillon.*

Note de M. **Charles Camichel**.

Un tourbillon produit par l'écoulement de l'eau contenue dans un bassin rectangulaire est, dans un état d'indétermination qui se manifeste, dans les conditions indiquées, par des changements alternés de son intensité et de son sens de rotation.

Il est nécessaire de préciser d'abord les conditions dans lesquelles ont été exécutées les expériences décrites dans cette Note.

On produit un tourbillon de la façon suivante : un bassin rectangulaire ABCD (1 m × 0,40 m × 0,50 m) (*fig.* 1) muni à sa partie inférieure d'un orifice circulaire O en mince paroi, placé à égale distance des trois parois AB, BC et CD et présentant un plan de symétrie vertical parallèle aux parois latérales AB et CD passant par le centre O de l'orifice, communique avec un grand bassin (4 m × 2 m × 0,50 m) alimenté par une pompe qui puise l'eau écoulée et la refoule dans ce grand bassin. On règle à 10 cm, au moyen d'un robinet placé sur le refoulement, la distance de la surface libre du liquide au plan horizontal de l'orifice en mince paroi. On mesure la température de l'eau pendant la durée de l'expérience. On ouvre le robinet aval en même temps qu'on met en marche le groupe motopompe.

Dans ces conditions, les lignes de courant se tordent progressivement dans un sens qui est presque toujours, en définitive, dans le cas du bassin employé et pour un observateur placé au-dessus de la surface libre, le sens inverse des aiguilles d'une montre (*sens privilégié* dû à la configuration des deux bassins. Cette torsion se maintient après la constitution du tourbillon.

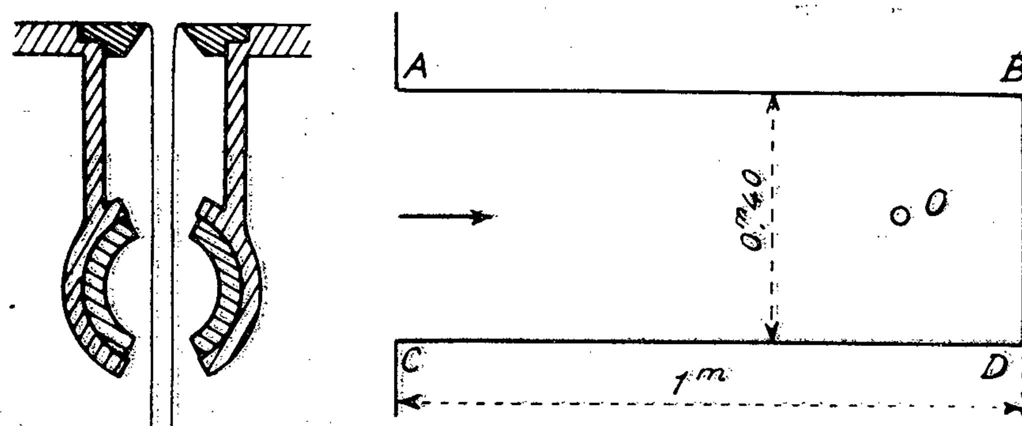


Fig. 1. — Bassin dans lequel on produit le tourbillon; Robinet aval et orifice en mince paroi.

Chaque fois qu'on a l'occasion de se servir de ce bassin, on note le sens de rotation du tourbillon qu'il produit. C'est ainsi qu'on a obtenu 21 fois le sens inverse des aiguilles d'une montre et une seule fois le sens des aiguilles d'une montre; c'était probablement parce que, dans ce dernier cas, l'immobilité complète du liquide (condition indispensable) n'avait pas été réalisée, quand on a ouvert le robinet aval.

Les durées d'établissement du tourbillon sont d'autant plus courtes que les vitesses sont plus élevées : avec un orifice de 15 mm de diamètre, la durée de formation du tourbillon est 52 s à la température de 19,4 °C; avec un orifice de 12,5 mm de diamètre, la durée de formation du tourbillon est 6 mn; avec un orifice de 10 mm de diamètre, la durée de formation du tourbillon est 35 mn; quand l'orifice a 5 mm de diamètre, le tourbillon ne se forme pas.

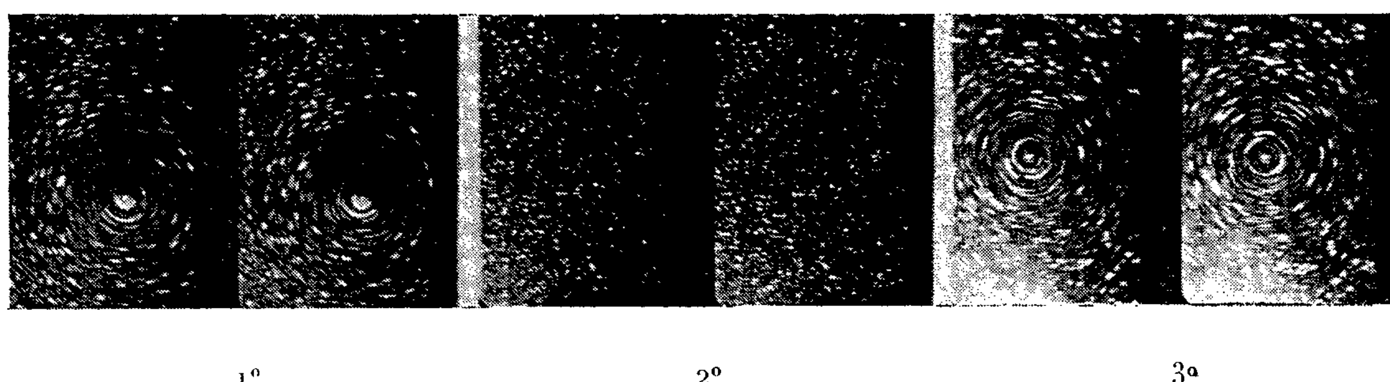
Le tourbillon obtenu avec l'orifice de 10 mm présente les particularités suivantes : il varie, se maintenant un certain temps avec une intensité déterminée, puis décroissant jusqu'à une immobilité complète ou de faibles mouvements irréguliers durant un temps assez long atteignant parfois une heure et même plus, reprenant ensuite le sens et l'intensité qu'il avait précédemment ou bien le plus souvent le sens inverse et ainsi de suite.

Les photographies (*fig.* 2 et 3) représentent ces phénomènes; elles ont été faites de la façon suivante :

1° On prend au moyen d'un cinéma deux ou trois photographies de la coupe du tourbillon par un plan horizontal, dans le cas de la figure, à 1 cm au-dessous de la surface libre; on arrête le cinéma et on attend que le tourbillon s'annule; 2° on prend alors deux ou trois photographies, on arrête de nouveau le cinéma jusqu'au moment où le tourbillon reprend son

intensité avec le sens inverse du précédent ou le même sens; 3° on prend alors quelques photographies.

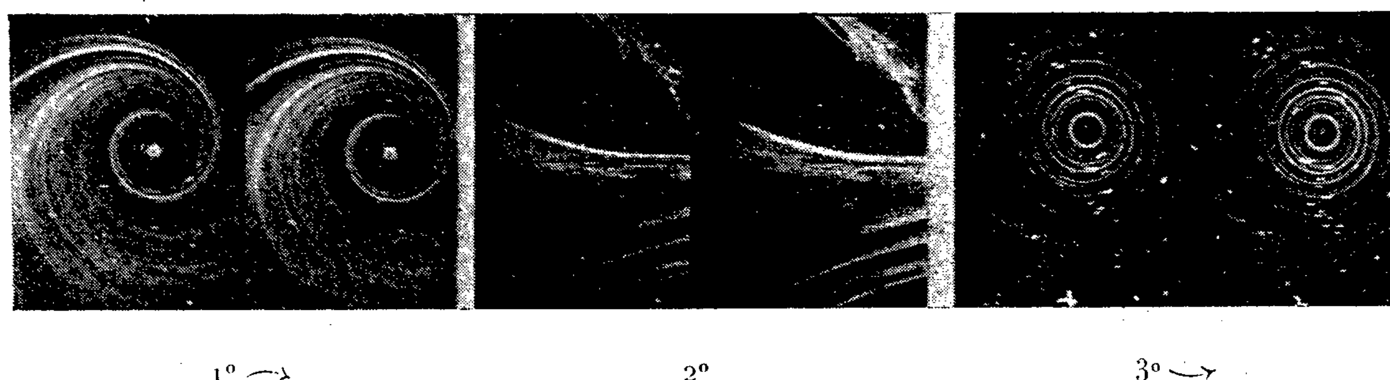
Les photographies (*fig.* 2) ont été exécutées avec de la poudre d'aluminium qui ne permet pas de distinguer facilement le sens de l'enroulement. Celui-ci n'a pas changé quand on a passé des deux premières photographies aux deux dernières. Les deux photographies intermédiaires représentent le liquide immobile dans le plan observé.



1°　　2°　　3°

Fig. 2. — Le tourbillon n'a pas changé de sens.

Les photographies (*fig.* 3) ont été faites dans un autre cas en employant le chlorure d'argent très dilué; on voit que le sens de l'enroulement a changé, quand on passe des deux premières photographies aux deux dernières. Les deux photographies intermédiaires représentent le liquide immobile dans le plan observé avec un nuage irrégulier de chlorure.



1°　　2°　　3°

Fig. 3. — Le tourbillon a changé de sens.

Ces variations d'intensité et de sens de rotation du tourbillon sont dues à des perturbations inévitables provenant du grand bassin modifiant les courants entrant dans le bassin ABCD (*fig.* 1) qui permettent de prévoir le sens de rotation qui va se produire. Provenant de perturbations accidentelles les variations du tourbillon ne peuvent être régulières.

On peut obtenir à volonté les mêmes changements d'intensité et de sens de rotation du tourbillon en injectant avec une pipette un peu de liquide le long de l'une des parois latérales du bassin et montrer ainsi comment les perturbations agissent sur le tourbillon. Par exemple, on injecte du

liquide vers l'aval, le long de la paroi AB dans le sens AB (*fig.* 1), le tourbillon attaqué tournant dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Au bout de quelques secondes, le mouvement du tourbillon se brouille et après un temps parfois assez long, se reforme en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre qu'on avait prévu [1]. C'est un spectacle curieux de voir un tourbillon très régulier surgir dans le sens voulu d'un mouvement en apparence confus, observation fréquente dans l'étude des tourbillons. On peut également attaquer le tourbillon lorsqu'il tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, il suffit de placer la pipette le long de la paroi CD, dans le sens CD on obtient le sens inverse des aiguilles d'une montre. L'opération réussit invariablement dans les deux cas. Ces expériences de commande d'un tourbillon ne sont pas particulières au tourbillon correspondant à l'orifice de 10 mm; elles réussissent également avec les tourbillons correspondant aux orifices de 12,5, 15 et 20 mm qui donnent les mêmes résultats à condition d'augmenter en conséquence l'injection et il n'y a là aucune contradiction avec les faits signalés plus haut.

Pour justifier le terme état d'indétermination employé aujourd'hui, on a fait des expériences de longue durée en abandonnant à lui-même pendant plusieurs heures le système en fonctionnement. Par exemple, le 14 juin 1956, 35 mn après le début de l'ouverture du robinet aval le tourbillon apparaît avec le sens inverse des aiguilles d'une montre; 59 mn après l'ouverture du robinet aval, changement de sens; 94 mn après l'ouverture du robinet aval le tourbillon reprend son sens privilégié, etc. L'expérience a été interrompue à 19 h. Dans une autre expérience, l'état d'indétermination s'est maintenu du lundi 2 juillet à 14 h au mardi 3 juillet à 14 h où il a été volontairement interrompu, avec huit changements de sens observés, sans compter ceux non observés pendant la nuit. Les changements de sens étaient plus fréquents au début qu'à la fin de cette expérience, parce que les perturbations étaient devenues elles-mêmes moins intenses et moins fréquentes à la fin de l'expérience. Quand les perturbations disparaissent complètement, le tourbillon ne varie plus; cela arrive bien rarement.

Il y a dans les phénomènes décrits les deux éléments que l'on trouve dans les phénomènes d'indétermination des veines liquides : la symétrie de l'ouvrage toujours incomplète et l'existence de deux solutions de sens opposés dont l'une correspond à cette dissymétrie.

[1] Les perturbations naturelles sont beaucoup plus faibles et agissent encore plus lentement que les perturbations artificielles qui sont ici signalées.

TOXICOLOGIE. — *Microdosage polarographique du plomb dans les milieux biologiques.* Note (*) de MM. **René Fabre, René Truhaut** et **Claude Boudène.**

Après minéralisation, le plomb est entraîné dans un précipité de sulfate de strontium. Le précipité est dissous à l'aide de citrate d'ammonium. Sur la solution citratée amenée à pH 4,5 par addition d'acide acétique, on dose le plomb par polarographie en opérant en atmosphère d'azote et en appliquant la méthode des surcharges. La limite inférieure de sensibilité est de 10 μg pour 100 g de sang, en opérant sur une prise d'essai de 5 ml.

Le dosage du plomb dans l'urine, et surtout dans le sang, présente un grand intérêt pour le dépistage du saturnisme. Les méthodes proposées jusqu'ici, basées soit sur la spectrographie, soit sur la réaction colorée de l'ion Pb avec la dithizone, sont d'application très délicate.

La méthode que nous avons établie comporte trois phases essentielles :

1. *Minéralisation.* — Environ 5 ml de sang sont exactement pesés dans un creuset en quartz de 50 mm d'ouverture et de 50 mm de hauteur, muni d'un couvercle également en quartz, et intimement mélangés à 2 ml de solution aqueuse à 50 % en poids de nitrate de magnésium cristallisé chimiquement pur. Après évaporation au bain de sable à 200°, une première minéralisation est effectuée pendant 3 h au four à moufle à 490-500°. On obtient ainsi des cendres presque blanches que l'on reprend après refroidissement par 1 ml d'acide azotique pur. On évapore au bain de sable jusqu'à siccité et minéralise à nouveau pendant 1 h au four à moufle.

Dans le cas de l'urine, 50 ml exactement mesurés et additionnés de 2 ml de solution aqueuse de nitrate de magnésium, sont évaporés par fraction de 15 à 20 cm³ dans un creuset identique.

Pour rester quantitative, cette évaporation doit s'effectuer *en surface* par l'intermédiaire d'un « épiradiateur » à infrarouge. Après obtention d'un résidu sec, la minéralisation est poursuivie comme dans le cas du sang.

2. *Enrichissement.* — Le résidu de minéralisation est repris directement dans le creuset par 1 ml de NO_3H et de 2 ml d'eau bidistillée et laissé au bain-marie jusqu'à dissolution complète.

La solution obtenue est transvasée dans un tube à centrifuger cylindro-conique spécial; le fond de celui-ci est, en effet, traversé par un clou en platine, dont la pointe dépasse extérieurement d'environ 2 mm, susceptible de servir d'électrode. Le creuset est rincé deux fois de suite avec 1 ml d'eau bidistillée, également versés dans le tube.

L'isolement du plomb est alors réalisé par coprécipitation avec le sulfate de strontium en milieu alcoolique à 30°.

A cet effet, on ajoute dans l'ordre les réactifs suivants :

4 ml de solution à 5 % de $SO_4Na_2 10H_2O$,

0,8 ml de solution à 1 % de $(NO_3)_2Sr$

et, après mélange au moyen d'un agitateur,

5 ml d'alcool éthylique à 96°.

On mélange et laisse précipiter au moins 3 h à l'abri des poussières. Le précipité est ensuite isolé par centrifugation et purifié par deux lavages successifs avec 5 ml de solution à 5 % de $SO_4Na_2 10H_2O$.

Il est égoutté et mis en suspension au moyen de l'agitateur dans 0,8 ml de solution à 30 % de citrate d'ammonium; on le porte ensuite au bain-marie jusqu'à dissolution complète du précipité. Le volume total est alors complété à 2 ml environ et le pH ramené à 4,5 par addition d'acide acétique cristallisable ajouté goutte à goutte.

3. *Détermination polarographique.* — Celle-ci est effectuée directement dans le tube contenant la solution citratée. A cet effet, le tube est introduit dans un support spécial en verre, en forme de manchon, qui permet, d'une part, de réaliser un contact par joint de mercure avec l'électrode en platine du tube et, d'autre part, de travailler sous atmosphère d'azote. La solution est désoxygénée par barbotage d'azote bulle à bulle pendant 5 mn, puis maintenue sous pression d'azote dit R (teneur en $O_2 < 0,002$ ‰.

Deux tracés polarographiques sont ainsi obtenus.

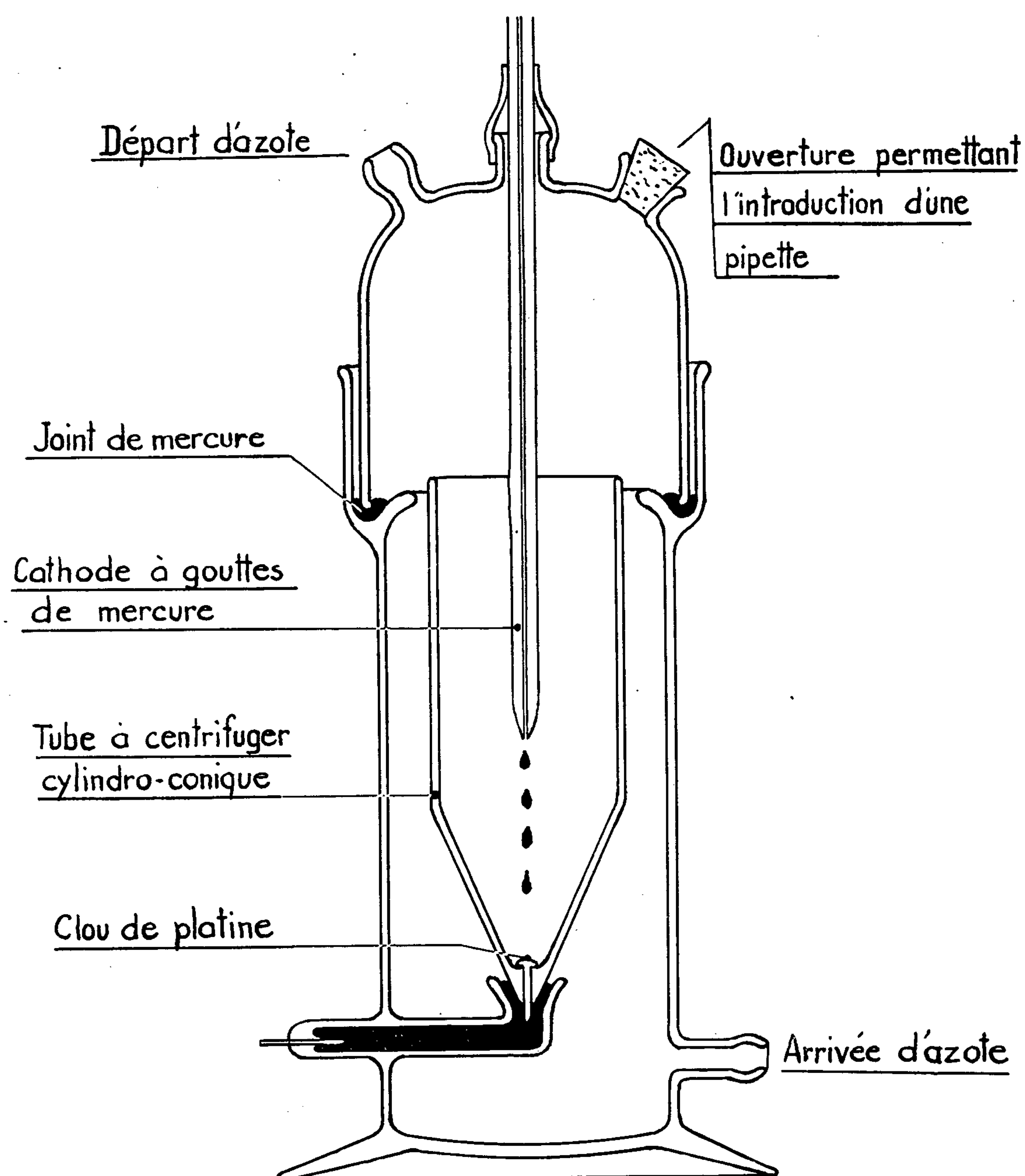
On ajoute alors une surcharge de plomb voisine de celle révélée par ces deux tracés. Cette addition se fait, toujours sous azote, à l'aide d'une solution relativement concentrée de nitrate de plomb spectrographiquement pur (100 μg de plomb par millilitre), de façon à n'augmenter le volume de la solution citratée que dans des proportions négligeables, inférieures à 1/50e. Elle peut être réalisée avec une précision suffisante au moyen d'une bonne micropipette au 1/100e de millilitre.

Deux nouveaux tracés polarographiques sont obtenus. Les moyennes des hauteurs de vagues obtenues avec et sans surcharge sont calculées. Leur différence représentant la quantité de plomb ajoutée, donc connue, il est facile, par ce procédé d'étalonnage interne, d'évaluer la quantité de plomb contenue initialement dans la solution.

Au cours de toutes ces opérations, la verrerie utilisée, obligatoirement en Pyrex, ou mieux en quartz, subit avant chaque dosage un décapage avec de l'acide nitrique chaud exempt de plomb, suivi de lavages à l'eau bidistillée, puis à la dithizone en solution chloroformique en présence d'une solution tampon d'acétate d'ammonium à pH 9.

Les réactifs utilisés doivent être rigoureusement exempts de plomb. Pour purifier l'acide acétique, l'acide nitrique, l'ammoniaque, et l'eau, on fait appel à la bidistillation dans un appareil en quartz, en prenant

soin de contrôler après chaque opération la pureté du réactif au moyen de la dithizone. Quant aux sels (nitrates de magnésium et de strontium, citrate d'ammonium, sulfate de sodium), ils sont purifiés par traitement à la dithizone.



Cette technique, qui présente le double avantage d'être rapide et de n'exiger, en dehors du polarographe, qu'un appareillage extrêmement réduit (un creuset, un tube à centrifuger et un agitateur), permet de doser avec précision des quantités de plomb comprises, en valeur absolue, entre 0,5 et 10 μg, ce qui, compte tenu des prises d'essai proposées, correspond à des plombémies comprises entre 100 et 2 000 μg/l et à des plomburies comprises entre 10 et 200 μg/l. Elle permet également d'effectuer le dosage du plomb dans l'eau, suivant la technique proposée pour l'urine. Elle peut enfin être appliquée au dosage du plomb dans les cheveux, après attaque nitrique et minéralisation en présence de nitrate de magnésium.

La précision est de l'ordre de 5 %. Elle n'est pas influencée par les divers métaux susceptibles d'être rencontrés dans le sang de sujets intoxiqués (Fe, Cu, Cd, Bi, Tl, Mn, Zn, etc.).

(*) Séance du 9 juillet 1956.

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Étude des oscillations à déferlement par les méthodes de l'analyse topologique. Vérification dans le cas d'un multivibrateur.* Note (*) de MM. **Frans van den Dungen, Paul Hontoy** et **Paul Janssens**.

Les conditions de saut pour les oscillateurs non linéaires susceptibles de déferlement sont généralisées et précisées.

Le ressaut en hydraulique et les oscillateurs électriques sont donnés en exemple en développant particulièrement le cas du multivibrateur.

L'observation à l'oscilloscope confirme le calcul des trajectoires.

La notion d'oscillation de déferlement a été introduit par M. Th. Vogel [1], [2] dans ses études sur les oscillateurs non linéaires caractérisés par un système d'équations susceptibles de prendre la forme

$$\frac{dx}{X(x, y)} = \frac{dy}{Y(x, y)} = \frac{dt}{T(x, y)}. \qquad (1)$$

Considérant dans le plan des phases (x, y) une trajectoire, intégrale de $Y\,dx - X\,dy = 0$, M. Th. Vogel a fait remarquer que l'affixe, en rencontrant la courbe $T(x, y) = 0$, soit T_0, prend une vitesse infinie et qu'il ne peut que sauter en un temps infiniment court en un autre point T_0 sous peine de destruction du système. Ce phénomène discontinu constitue le « déferlement » et peut être à l'origine d'un régime oscillatoire.

Nous avons été amenés par l'examen de différents problèmes non linéaires à préciser les conditions du saut proprement dit.

L'étude de phénomènes caractérisés par des discontinuités nous a montré qu'à côté du déferlement de Vogel d'autres cas peuvent se produire. Nous les résumerons comme suit :

a. L'affixe atteint la courbe T_0 et saute : (a_1) en un autre point T_0 (déferlement de Vogel) ou (a_1) en un autre point d'une courbe T_1 ;

b. L'affixe n'atteint pas la courbe T_0 et saute d'un point situé sur une courbe T' en un autre point situé sur T''.

Le problème est dès lors de déterminer les conditions de saut. Or le saut se caractérise par l'application des lois fondamentales du phénomène étudié au cas d'une discontinuité : on est ainsi amené à écrire les équations des percussions en Mécanique des solides, la loi adiabatique d'Hugoniot en Mécanique des fluides, etc. Certaines de ces équations expriment la

conservation d'une grandeur ayant un sens physique immédiat : le débit d'un fluide, la charge d'un condensateur.

Lorsqu'on peut choisir les variables x et y de façon que la trajectoire intégrale de $Y\,dx - X\,dy = 0$ soit définie en fonction d'une constante d'intégration qui n'est autre que l'une des grandeurs physiques conservées par le saut, l'affixe saute d'un point de la trajectoire en un autre point de la *même* trajectoire. En Hydraulique, dans le cas du ressaut, si x représente la hauteur de la ligne d'eau et y la vitesse moyenne, la trajectoire est $xy = \text{const.}$, elle exprime la constance du débit du fluide.

L'équation de la percussion associe à tout point avant le choc sur la ligne d'eau amont, un point après le choc sur la ligne d'eau aval. Mais ces points n'ont pas en général la même abscisse s mesurée suivant le thalweg sauf pour les deux points P' et P'' au droit desquels le ressaut se produit. On se trouve dès lors dans le cas (b) énoncé ci-dessus. Il nous reste à montrer la possibilité du cas (a_1). C'est l'objet de l'étude suivante.

Multivibrateur. — Le multivibrateur étudié [3] correspond au schéma donné à la figure 1. Il est d'un type très usité actuellement et ne comprend

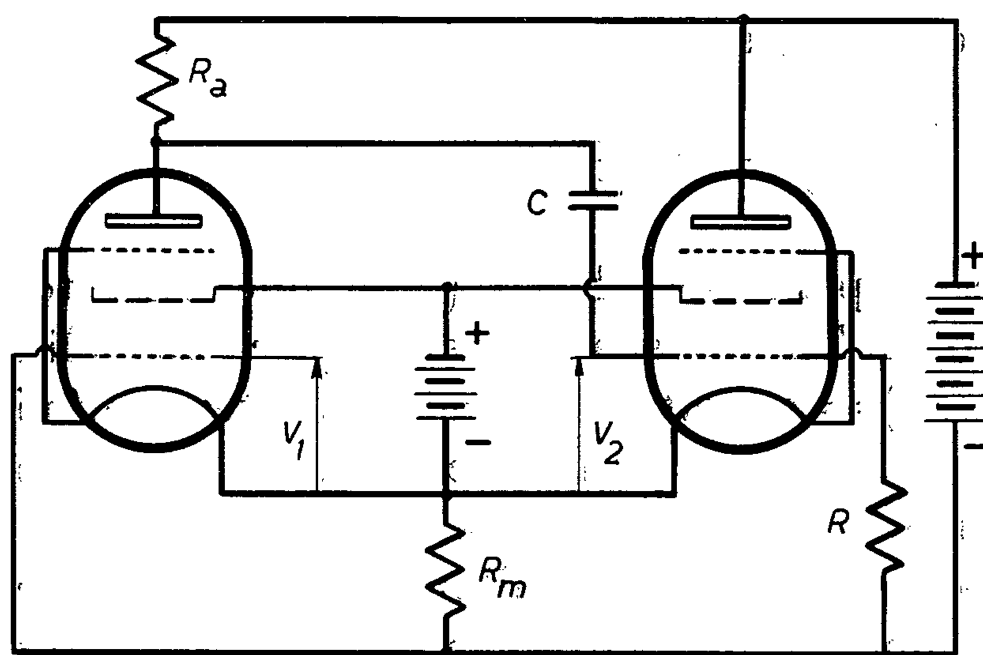


Fig. 1.

qu'une seule constante de temps. Les équations différentielles qui caractérisent ce montage peuvent s'écrire :

$$\frac{du_1}{(u_2-u_1)R_m\varphi'(u_2)} = \frac{du_2}{-[(u_2-u_1)R_m\varphi'(u_1)+1]} = \frac{dt}{C(R+R_a)\{R_m[\varphi'(u_1)+\varphi'(u_2)]+1\} - CRR_aR_m\varphi'(u_1)\varphi'(u_2)}$$

en posant $u_j = v_j + V_j$, V_j désignant la polarisation de coupure.

On a supposé que les courants anodiques n'étaient fonction que des seules tensions de grille v_j et qu'il n'y avait jamais de courant de grille.

Une bonne approximation des fonctions φ est constituée par $\varphi = Su^2$ pour $u > 0$ et $\varphi = 0$ pour $u < 0$, avec les tubes utilisés.

Prenant pour plan des phases celui des (u_1, u_2), une trajectoire typique a été représentée à la figure 2. Les points singuliers sont ceux de la bissec-

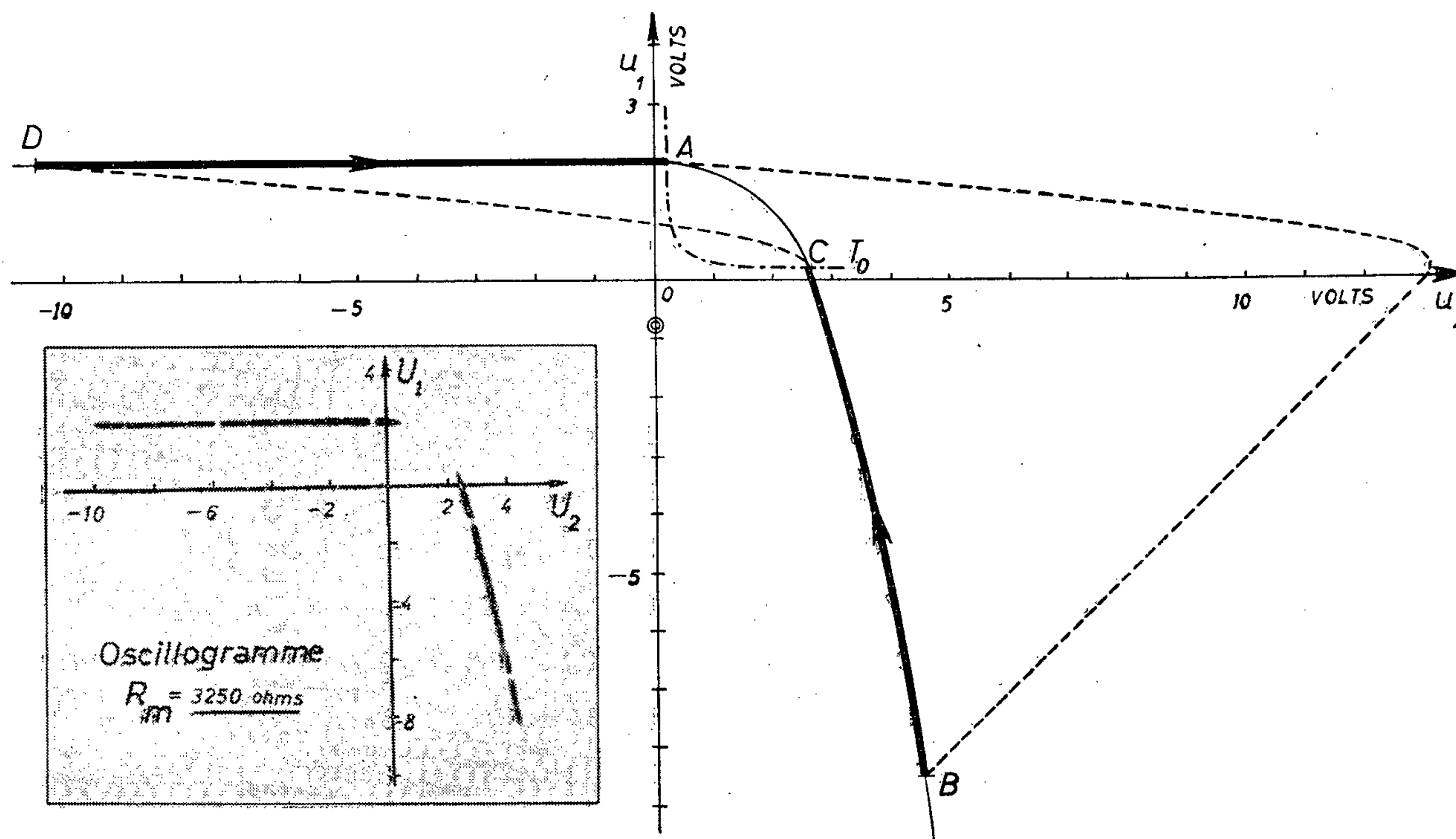


Fig. 2.

trice $u_1 = u_2$. On trouve les relations de continuité en exprimant la constance de la tension aux bornes de C durant le saut

$$R_a\varphi(u_1) + \frac{R + R_a}{R}(u_2 - u_1) + \frac{1}{C}\int_0^t i\,dt = \text{const.}$$

Les courbes de continuité issues de A et C, intersections de la trajectoire et de la courbe T_0, déterminent respectivement B et D. Dans le cas de la figure 2, A et C sont attractifs. T_0 comprend une portion répulsive; pour les trajectoires qui la traversent il n'y a pas de régime oscillatoire.

La théorie de M. Vogel n'envisageait que des points de saut pris sur T_0, classés en points attractifs, répulsifs ou transitifs. Pour des points non situés sur T_0, comme ceux de T_1, il est indispensable d'orienter les trajectoires en partant des équations (1), c'est-à-dire en considérant les régions du plan déterminées par X = 0, Y = 0 et T_0. Cette précaution est d'autant plus impérieuse que, dans de nombreux cas, le problème se complique de la présence d'une courbe de points d'équilibre telle, par exemple, que la droite d'égalité des tensions de grille pour le multivibrateur.

Le mouvement de l'affixe correspond aux trajectoires en trait fort du graphique 2; suivant B-C, il saute de C en D, parcourt D-A, d'où il ressaute en B. La vérification expérimentale confirme bien la théorie. Le plan des phases étant matérialisé sur l'écran d'un oscilloscope, on observe la trajectoire prévue, représentée par la photographie.

(*) Séance du 6 août 1956.

(1) *Annales des Télécommunications*, janvier 1951, p. 2.

(2) *Annales des Télécommunications*, juillet 1951, p. 182.

(3) P. HONTOY et P. JANSSENS, *Revue H.F.*, 3, n° 6, 1956, p. 221-244.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres d'absorption infrarouge des produits d'ozonation de corps organiques non saturés*. Note (*) de MM. **ÉMILE BRINER** et **ÉDOUARD DALLWIGK**.

Dans des recherches récentes — certains de leurs résultats seront rappelés plus loin — la spectrographie d'absorption infrarouge a été utilisée pour étudier, en vue de l'obtention d'ozonides, l'ozonation des corps organiques non saturés. En suivant spectrographiquement, et à l'aide d'une technique d'ozonation appropriée (1), la marche progressive de la réaction, il a été reconnu que plusieurs bandes apparaissent et se développent avec l'ozonation croissante. Jusqu'à quel point peut-on attribuer ces bandes à des ozonides ?

Dans nombre de ces ozonations, une bande, répondant au domaine de fréquences des vibrations du groupe carbonyle, avait été considérée comme pouvant caractériser un ozonide; car, apparaissant peu après le début de l'ozonation, elle s'accroît régulièrement pour devenir forte déjà au degré d'ozonation 50 %. Ce fut le cas notamment pour l'ozonation de plusieurs oléfines, dont le trans-stilbène (2), bande à 1706-1708 cm^{-1}, le styrène (2), bande à 1708 cm^{-1}, de l'anéthol (3), bande à 1700-1701 cm^{-1}, et de l'O-méthylisoeugénol (3), bande à 1687 cm^{-1}.

Au sujet de l'ozonation du stilbène on s'était cependant étonné de la coïncidence parfaite de la fréquence de la bande « carbonyle » avec celle des vibrations de la bande carbonyle de l'aldéhyde benzoïque. Mais l'attribution, à cet aldéhyde, de la bande constatée avait semblé néanmoins impossible, en raison notamment de l'instabilité de l'aldéhyde benzoïque dans une solution constamment traversée par le mélange d'oxygène et d'ozone. En effet, dans ces conditions, cet aldéhyde, très sensible à l'autoxydation accélérée par l'ozone (1), devrait rapidement se transformer en ses produits d'autoxydation.

Mais, divers résultats et points de vue nouveaux, dus à R. Criegee et à ses collaborateurs (4), nous ont amenés à reprendre l'étude du problème. Il y a lieu de relever tout spécialement la constatation faite par ces auteurs que les spectres d'absorption infrarouge de la plupart des ozonides qu'ils ont étudiés contiennent une bande bien marquée dans la région 9,4-9,6 μ (1064-1042 cm^{-1}), et qu'il n'y a pas de bande dans la région où a été trouvée la bande « carbonyle ».

Après avoir vérifié ce résultat sur un échantillon d'ozonide de trans-stilbène, mis à notre disposition par R. Criegee, nous avons déterminé à nouveau ([5]) les spectres des produits d'ozonation de plusieurs des oléfines étudiées auparavant. Les constatations antérieures ont été entièrement confirmées, notamment en ce qui concerne la présence de la bande « carbonyle ». De plus, dans certains de ces spectres, nous avons également reconnu les bandes dans la région de 9,4-9,6 μ.

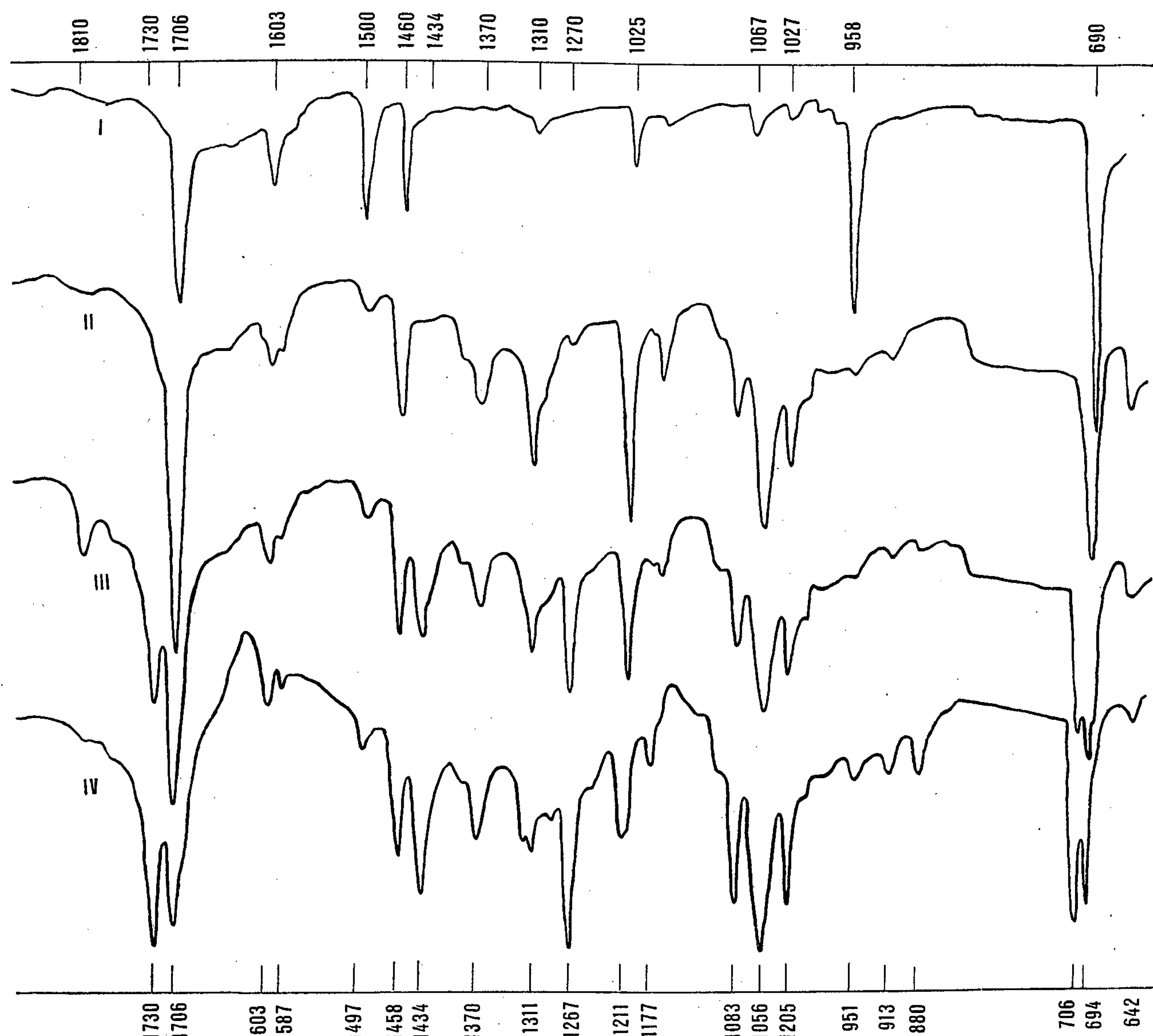


Fig. 1. — I, solution 1/4 molaire de trans-stilbène et 1/40 molaire d'aldéhyde benzoïque dans CCl_4; II, même solution ozonée à 95 %; III, même solution surozonée; IV, solution d'aldéhyde 1/20 molaire et de stilbène 1/8 molaire dans CCl_4, surozonation plus poussée.

De notre examen spectrographique, on est donc en droit de déduire que l'ozonation des oléfines peut donner directement aussi des produits autres que des ozonides. Cette conclusion est d'ailleurs conforme aux vues auxquelles R. Criegee est arrivé par d'autres voies. Ainsi la question, soulevée par nos résultats, relatifs à la production directe d'aldéhydes par l'ozonation de diverses oléfines, se trouve posée à nouveau. Pour la trancher, nous avons examiné expérimentalement si, dans une telle ozonation,

la forte affinité (1) de la double liaison pour l'ozone pouvait être capable de protéger efficacement l'aldéhyde contre l'intervention de l'autoxydation accélérée par l'ozone.

A cet effet, nous avons soumis à l'ozonation des solutions de trans-stilbène dans CCl_4, additionnées d'aldéhyde benzoïque en quantité suffisante pour donner lieu à une bande « carbonyle » bien marquée. Les résultats spectraux de quelques-uns de ces essais sont représentés sur la figure 1.

Comme le montre le spectre II, l'action protectrice exercée par la double liaison du stilbène s'est manifestée pleinement; car, loin de disparaître, la bande carbonyle de l'aldéhyde s'est encore accrue fortement, du fait de la production du corps à bande « carbonyle » de même fréquence que celle de l'aldéhyde. Mais cette identité de fréquence répond aussi à une identité des deux corps, comme l'atteste l'entrée en jeu de l'autoxydation. Celle-ci intervient en effet lorsque, dans l'ozonation, on approche de la saturation de la double liaison et qu'on la dépasse, ce qui atténue, puis supprime, l'action protectrice due à la double liaison. On voit alors apparaître, spectre III, à 1727-1730 cm^{-1} et 1267-1270 cm^{-1} les deux principales bandes caractéristiques de l'acide perbenzoïque, dont la formation, par fixation de O_2 sur la molécule d'aldéhyde, est la première manifestation spectrographique appréciable de l'autoxydation (6).

Ainsi, l'acide perbenzoïque ne pouvant se produire dans ces conditions que par l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, la bande « carbonyle », qui se confond avec celle de l'aldéhyde benzoïque, revient bien à cet aldéhyde. Par une ozonation encore plus poussée, spectre IV, la bande 1727-1730 cm^{-1} du péracide devient, comme on pouvait s'y attendre, plus forte que la bande 1706-1708 cm^{-1}.

Le deuxième processus de l'autoxydation, consistant en la production de l'acide benzoïque (principale bande caractéristique 1692-1695 et 1288-1290 cm^{-1}), débute dès l'apparition du péracide; mais il se poursuit beaucoup plus lentement (7), car dans l'opération il n'est pas accéléré par l'ozone. Après arrêt du courant O_2-O_3, ce processus est seul en action, du moins pendant un certain temps, car en prolongeant au-delà de quelques jours les enregistrements, il intervient un autre phénomène : la scission spontanée de l'ozonide dont il a été question dans de précédentes publications (1).

Dans la figure 2, la succession des spectres met bien en évidence la formation des produits dont il a été question à propos de l'ozonation du stilbène.

Dans le spectre II, les bandes 1054-1056 cm^{-1} de l'ozonide et 1706-1708 cm^{-1} de l'aldéhyde sont déjà fortes; dans le spectre III, on note la forte bande 1727-1730 cm^{-1} de l'acide perbenzoïque, la régression de celle de l'aldéhyde et la présence de la bande 1692-1695 cm^{-1} de l'acide benzoïque; dans le spectre IV, on relève la régression plus marquée de la bande de l'aldéhyde et le développement de la bande de l'acide; dans le spectre V, pris en 5 jours après l'arrêt du courant O_2-O_3, on constate la régression marquée de la bande du péracide: mais l'entrée en jeu de la scission spontanée donne lieu à une diminution de la bande 1054-1056 cm^{-1} de l'ozonide et à une bande large (1692-1708 cm^{-1}), englobant les deux fortes bandes de l'aldéhyde et de l'acide benzoïques.

Nous avons constaté que plusieurs de ces caractéristiques spectrales se trouvent déjà enregistrées dans les figures des Mémoires publiés en 1952 (2), (3), notamment la bande de l'ozonide et celle de l'acide perbenzoïque. Mais au sujet de cette dernière, son attribution à

l'acide perbenzoïque n'avait pu être envisagée, car elle résulte de l'intervention de l'autoxydation de l'aldéhyde benzoïque, dont la production directe par l'ozonation n'était pas alors encore établie.

D'autre part, il était intéressant de connaître les concentrations de l'aldéhyde benzoïque, formé directement, et de l'ozonide. Nous les avons évaluées en nous basant sur les coefficients d'extinction moléculaire déterminés approximativement pour les bandes 1054-1056 et 1706-1708 cm^{-1}.

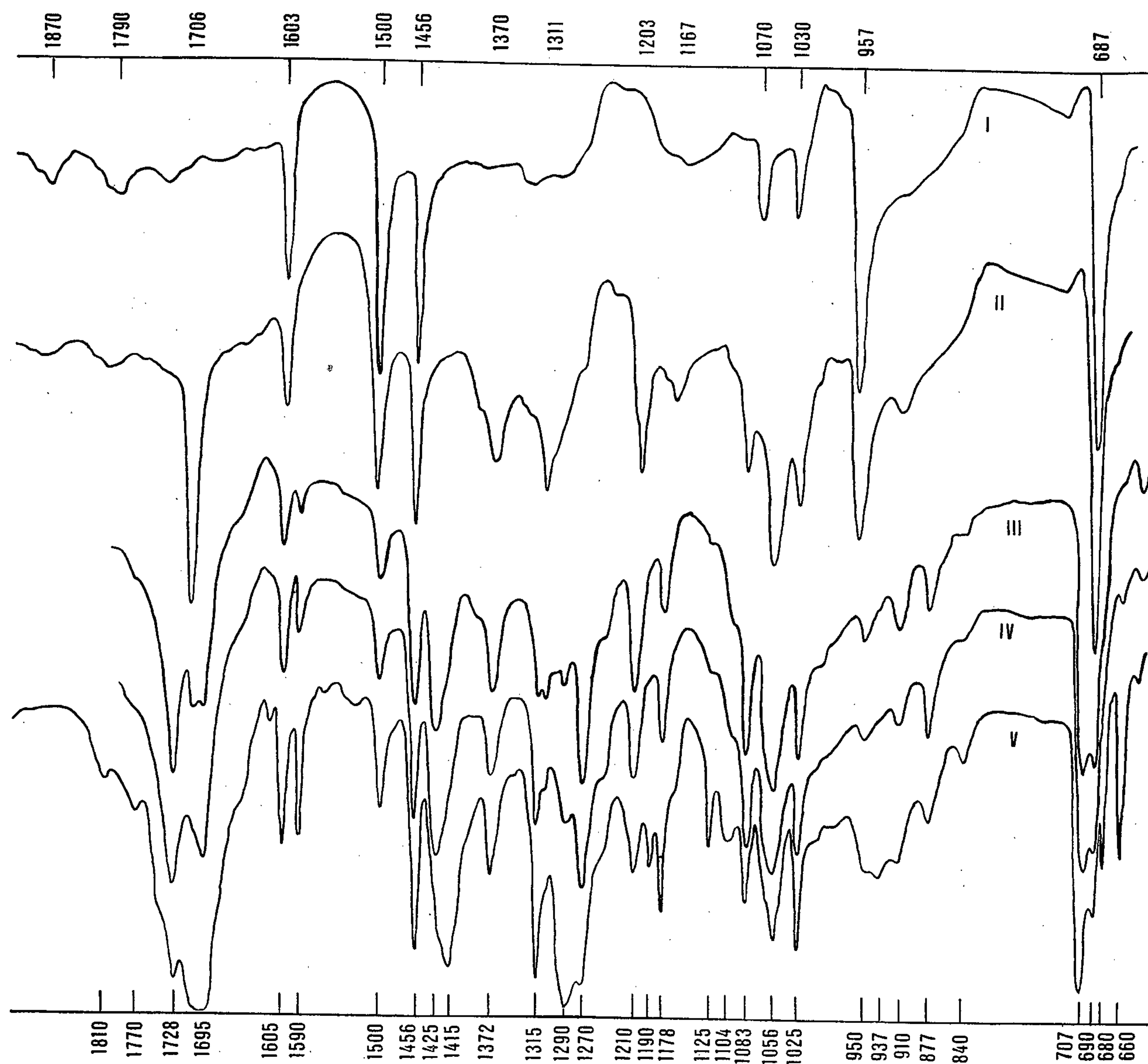


Fig. 2. — I, solution de stilbène 1/4 molaire dans CCl_4; II, même solution ozonée à 50 %; III, même solution surozonée; IV, même solution surozonation plus poussée; V, même solution 5 jours après arrêt du courant O_2-O_3.

A l'ozonation jusqu'à 50 %, où l'autoxydation n'est pas encore intervenue, la concentration de l'aldéhyde est à peu près la moitié de celle de l'ozonide; c'est dire que l'aldéhyde benzoïque est un produit direct relativement abondant de l'ozonation du stilbène.

L'attribution à un aldéhyde de la bande « carbonyle » s'applique aussi à l'ozonation d'autres oléfines, notamment celles mentionnées au début de cette Note : le styrène, l'anéthol et l'O-méthylisoeugénol; nous avons en

effet vérifié que les fréquences de la bande « carbonyle » sont bien exactement celles, respectivement, des aldéhydes benzoïques (1706-1708 cm^{-1}), anisique (1700-1701 cm^{-1}) et de l'O-méthylvanilline (1687 cm^{-1}).

Des résultats plus détaillés de nos recherches seront exposés dans un autre Recueil. Cependant, d'un point de vue pratique, il y a lieu de relever ici que les aldéhydes, comme l'aldéhyde anisique et la vanilline, que l'on veut préparer par cette méthode, se trouvent déjà, en certaine proportion, à l'état « préfabriqué », avant l'hydrolyse réductrice à laquelle on soumet le produit de l'ozonation en vue de la scission de l'ozonide.

(*) Séance du 6 août 1956.

(1) *Voir*, notamment, E. Briner, *Bull. Soc. Chim. France*, 15, 1948, p. 65.

(2) B. Susz, E. Dallwigk et E. Briner, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 345, et E. Briner, B. Susz et E. Dallwigk, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1932.

(3) E. Dallwigk, B. Susz et E. Briner, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 353.

(4) R. Criegee, A. Kerckow et H. Zinke, *Chem. Berichte*, 88, 1955, p. 1878.

(5) Ces déterminations ont été faites à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer à deux faisceaux, que M. le Professeur B. Susz, Directeur des Laboratoires de Chimie physique de l'Université de Genève, a bien voulu mettre à notre disposition; pour les déterminations antérieures, on avait utilisé un appareil de la même marque, mais à un faisceau.

(6) E. Briner, Ph. de Chastonay, I. Speer et H. Paillard, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 1346, et *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2211.

(7) Sur la vitesse de cette réaction, *voir* E. Briner et A. Lardon, *Helv. Chim. Acta*, 19, 1936, p. 1062.

PLIS CACHETÉS.

Les héritiers de M. **Richard Fosse** demandent l'ouverture de cinq plis cachetés reçus dans les séances des 27 décembre 1909, 28 juillet 1913, 31 juillet 1916, 11 février 1918 et 18 novembre 1918, et enregistrés sous les nos 7 576, 8 069, 8 298, 8 488 et 8 592. Ces plis ouverts en séance par M. le Président contiennent cinq Notes intitulées : 1° *Préparation par voie sèche des leucobases dérivées de l'hydrol de Michler;* 2° *Synthèse de l'acide cyanhydrique par oxydation argentico-ammoniacale du sucre, du glucose, de la glycérine ou de l'aldéhyde formique;* 3° *Préparation du dinitrophénol-*1.2.4 *par l'action du nitrate acide de mercure sur le benzène;* 4° *Préparation du dinitrophénol-*1.2.4 *par l'action de l'acide nitrique et du mercure sur le benzène, avec ou sans addition d'acide sulfurique;* 5° *Préparation du dinitrophénol-*1.2.4 *par l'action de l'acide nitrique et du mercure sur le benzène en présence d'acide sulfurique et, facultativement, d'un sel de manganèse.*

(Renvoi à la Section de Chimie.)

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée :

— de la 44e session de l'**Indian Science Congress** qui se tiendra à Calcutta du 14 au 20 janvier 1957;

— d'un **Symposium international pharmacologique et clinique sur les substances psicotropes** qui aura lieu, à Milan, dans les premiers jours de mai 1957.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Union internationale de Chimie pure et appliquée. *Comptes rendus de la XVIIIe Conférence*. Zürich, 20-28 juillet 1955;

2° Université de Paris. *Les Conférences du Palais de la Découverte*. Série A, n° 222;

3° Royaume de Belgique. Ministère des Colonies. Commission de Géologie. *Carte géologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi. Légende générale*. Quatrième édition. *Additions et modification*, 1955;

4° Société française de Métallurgie. *Journées d'automne* 1956 : 22-27 *octobre. Avant-programme et résumés des communications;*

5° Institut für angewandte Geodäsie (Frankfurt a. M.) *Nachrichten aus dem Karten-und Vermessungswesen*, Reihe I, n° 1;

6° *Le passé et l'état actuel de la Bibliographie slovaque. — Les Bibliothèques en Slovaquie dans le passé et à présent.*

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Les noyaux réguliers en théorie du potentiel.* Note (*) de M. **Gustave Choquet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Parmi les noyaux les plus importants en théorie du potentiel figurent les noyaux réguliers (*voir* définition ci-dessous), ne serait-ce que parce que le théorème de convergence est valable [1] pour eux. On donne ici des critères de régularité, nécessaires et suffisants, ou seulement suffisants mais plus commodes.

Les mesures μ dont il s'agira seront des mesures de Radon $\geqq 0$, et tous les espaces seront localement compacts.

Définition 1. — Un *noyau* dans un espace E est une application G de $E \times E$ dans $\overline{R}_+$ (c'est-à-dire $[0, +\infty]$) telle que, pour tout $x \in E$, $G(x, y)$ soit une fonction de y mesurable pour toute mesure. Le *potentiel* U^μ de μ pour le noyau G est défini par $U^\mu(x) = \int G(x, y)\, d\mu(y)$.

Définition 2. — Un noyau G dans E est *régulier* si, pour toute mesure μ de support compact $K \subset E$, le fait que la restriction de U^μ à K soit finie et continue entraîne que U^μ soit fini et continu dans E.

Définition 3. — Un noyau G dans E satisfait au *principe du maximum* λ-*dilaté* (²) (λ constante $\geqq 1$) si pour toute μ de support compact $K \subset E$ on a

$$\sup_{x \in E} U^\mu(x) \leqq \lambda \sup_{x \in K} U^\mu(x).$$

Si une telle constante $\lambda(X)$ existe pour la restriction de G à tout compact X de E, on dit que G satisfait *sur tout compact au principe du maximum dilaté*.

Définition 4. — Un noyau G dans E satisfait au *principe du maximum local faible* si, pour toute μ de support compact $K \subset E$, et pour tout $\varepsilon > 0$, il existe un voisinage V de K tel que

$$\sup_{x \in V} U^\mu(x) \leqq (1 + \varepsilon) \sup_{x \in K} U^\mu(x).$$

Définition 5. — Soit G un noyau > 0 dans E. Un point x_0 de E est un point de λ-*ondulation* (où $\lambda > 1$) pour G dans E si, pour tout voisinage V de x_0, il existe une mesure μ portée par un compact K de V, dont le potentiel U^μ soit borné sur K, et tel que

$$\sup_{x \in V} U^\mu(x) \geqq \lambda \sup_{x \in K} U^\mu(x).$$

On désigne par $\mathcal{O}_\lambda$ l'ensemble des points de λ-ondulation; l'ensemble des points d'*ondulation forte est* $\mathcal{O}_\infty = \bigcap_\lambda \mathcal{O}_\lambda$. Tous ces ensembles sont fermés.

1. Étude de la régularité. — Proposition 1. — *Soit* $G > 0$, *et localement borné hors de la diagonale* Δ *de* $E \times E$.

Pour que G *satisfasse sur tout compact au principe du maximum dilaté, il faut et il suffit que* $\mathcal{O}_\infty$ *soit vide.*

Proposition 2. — *Soit* $G > 0$, *s. c. inf.* (*semi-continu inférieurement*) *dans* E, *et fini continu hors de la diagonale* Δ *de* $E \times E$.

Pour toute mesure μ *de support compact* K, *telle que la restriction de* U^μ *à* K *soit continue,* U^μ *est continue en tout point de* $\complement \mathcal{O}_\infty$.

Pour tout $x_0 \in \mathcal{O}_\infty$ *qui soit limite d'une suite de points de* $\mathcal{O}_\infty$, *et pour tout voisinage* V *de* x_0, *il existe une mesure* μ *à support compact* $K \subset V$, *telle que la restriction de* U^μ *à* K *soit continue, et telle que* U^μ *soit dans* E *discontinue en* x_0.

Corollaire des propositions 1 et 2. — *Soit* $G > 0$, *s. c. inf. dans* E, *et fini continu hors de* Δ.

Si, sur tout compact, G *satisfait au principe du maximum dilaté,* G *est régulier.*

Inversement, si G *est régulier, l'ensemble fermé* $\mathcal{O}_\infty$ *des points d'ondulation forte est discret* (*donc fini si* E *est compact*), *et* G *satisfait au principe du maximum dilaté sur tout compact de* $\complement \mathcal{O}_\infty$.

Il est effectivement possible que, G étant régulier, $\mathcal{O}_\infty$ ne soit cependant pas vide. Un exemple en est fourni par le noyau G suivant, pour lequel $\mathcal{O}_\infty = \{o\}$:

$$G(x, y) = 1 + \frac{y^2}{y^4 + x^2} \quad \text{pour} \quad y \neq 0, \qquad \text{et} \qquad G(x, y) = 1 \quad \text{pour} \quad y = 0.$$

Cas particulier. — Si de plus G est un noyau de la forme $G(x, y) = F(xy^{-1})$ dans un groupe localement compact E, on a $\mathcal{O}_\infty = \emptyset$ ou E. Donc (si $G > 0$, s. c. inf. dans E, et fini continu hors de Δ), pour que G soit régulier, il faut et il suffit que G satisfasse sur tout compact au principe du maximum dilaté. On peut alors écrire G sous la forme $G = G_1 + G_2$ où G_1 et G_2 sont de la même forme que G, mais où G_1 satisfait pour un certain λ au principe du maximum λ-dilaté, et où G_2 est continu.

2. Conditions suffisantes de régularité. — Il ne s'agira ici que de noyaux $G > 0$, s. c. inf., et finis continus hors de la diagonale Δ de $E \times E$.

Critère 1. — La somme de deux noyaux réguliers est un noyau régulier (même sans l'hypothèse que ces noyaux sont finis continus hors de Δ).

Critère 1'. — La somme de deux noyaux satisfaisant au principe du maximum dilaté pour les constantes λ_1 et λ_2 satisfait à ce même principe pour $(\lambda_1 + \lambda_2)$.

Critère 2. — Si G satisfait au principe du maximum λ-dilaté et si $k_1 G \leqq G' \leqq k_2 G$, le noyau G' satisfait à ce même principe pour la constante $\lambda\, k_2/k_1$.

Critère 3. — Si E est métrique [avec une distance notée $d(x, y)$], le noyau G satisfait au principe du maximum λ-dilaté (donc est régulier) s'il existe $\lambda \geqq 0$ telle que la condition $d(x_1, y) \geqq d(x_2, y)/2$ entraîne $G(x_1, y) \leqq \lambda\, G(x_2, y)$.

Critère 4. — Soit E une partie de R^n et soit G un noyau dans E. On suppose qu'il existe deux constantes $\alpha > 0$ et $k > 0$ telles que les relations (1) ci-dessous entraînent la relation (2) pour tous $x_1, x_2, y \in E$:

$$(1) \qquad d(x_1, y) \geqq d(x_2, y); \qquad \hat{y} \leqq \frac{\pi}{2}; \qquad \hat{x} \leqq \alpha;$$

$$(2) \qquad G(x_1, y) \leqq k\, G(x_2, y).$$

Alors G satisfait au principe du maximum λ-dilaté où $\lambda = k f(\alpha, n)$.

Interprétation géométrique du critère 4. — Soit F une fonction > 0, définie dans R^n et continue pour $u \neq 0$, (pour simplifier on prendra ici $E = R^n$).

On dit que F est *étoilée d'ordre k* (où $k > 0$) si pour tout $a > 0$, l'ensemble des u tels que $F(u) > a$ est un domaine D_a étoilé par rapport à o, tel que pour tout point u de D_a, l'ensemble convexe engendré par u et la boule $B(0, k\|u\|)$ soit contenu dans D_a.

Une condition équivalente est la suivante : pour tout $a > 0$, la frontière de D_a à une équation polaire de la forme $\rho = e^{\varphi_a(\theta)}$, où φ_a est une fonction lipschitzienne d'ordre 1 pour une constante k' (θ décrit la sphère unité de R^n).

On dira alors qu'un noyau dans R^n est étoilé d'ordre k s'il est de la forme $H(y, (x - y))$ où, pour tout y, la fonction $H(v, u)$ est une fonction de u étoilée d'ordre k; la somme de deux tels noyaux est encore de la même forme.

Tout noyau G tel que $H \leqq G \leqq lH$ (l constante) satisfait au critère 4 et les noyaux G ainsi obtenus constituent l'ensemble des noyaux qui y satisfont.

3. ÉTUDE DU PRINCIPE DU MAXIMUM LOCAL AFFAIBLI. — PROPOSITION 3. — *Soit* $G > 0$, *et fini continu hors de la diagonale* Δ *de* $E \times E$.

Si $\mathcal{O}_\lambda$ *est vide pour tout* $\lambda > 1$, G *satisfait au principe du maximum local affaibli.*

PROPOSITION 4. — *Soit* $G > 0$, *s. c. inf. en tout point de* Δ, *identique à* $+\infty$ *sur* Δ, *et localement borné hors de* Δ.

Si G *satisfait au principe du max. l. aff.*, $\mathcal{O}_\lambda$ *est discret pour tout* $\lambda > 1$.

4. EXEMPLES VARIÉS. — 1° Dans l'espace de Hilbert il existe un noyau de la forme $\Phi(r)$ (avec Φ décroissant), et qui n'est pas régulier.

2° Dans l'espace de Hilbert, le noyau $1/r$ satisfait au principe du maximum λ-dilaté avec $\lambda = 2$, donc est régulier, mais ne satisfait pas au principe du maximum local affaibli.

3° Dans R^3 il existe un noyau de la forme $\Phi(r)$ avec Φ décroissant et $1/r \leqq \Phi(r) \leqq k/r$, et qui ne satisfait pas au principe du maximum local affaibli : Soient $k \geqq 3$, $K \geqq k^2$. On pose

$$\Phi(r) = \frac{1}{r} \quad \text{pour} \quad ak \leqq r \leqq aK \quad (\text{où } a = K^{-n}),$$

$$\Phi(r) \text{ voisin de } \frac{1}{a} \quad \text{pour} \quad a \leqq r \leqq ak \text{ sauf pour } r \text{ voisin de } ak.$$

4° Il existe dans R^2 un noyau de composition G non régulier : $G = H(x-y)$ tel que, pour tout $a > 0$, l'ensemble D_a des u tels que $H(u) > a$ soit convexe.

(*) Séance du 6 août 1956.

(1) *Voir* un article à paraître, par M. BRELOT et G. CHOQUET sur *Le théorème de convergence en théorie du potentiel.*

(2) Appelé parfois « principe du maximum de T. Ugaheri ». *Voir* T. UGAHERI, *On the general capacities and potentiels* (*Bull. Tokyo Inst. Tech.*, 4, 1953, p. 149-179).

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Transformations des coefficients de Fourier.*

Note de M. **WALTER RUDIN**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Indication d'une condition nécessaire à laquelle la fonction φ doit satisfaire pour que $\Sigma\varphi(c_n)e^{in\theta}$ soit une série de Fourier dès que $\Sigma c_n e^{in\theta}$ est une série de Fourier.

Une fonction φ, définie dans le plan complexe, à valeurs complexes, fait correspondre à chaque série trigonométrique $\sum_{-\infty}^{\infty} c_n e^{in\theta}$ la série $\sum_{-\infty}^{\infty} \varphi(c_n)e^{in\theta}$. Nous dirons que φ est du type (L^1, L^1) si elle fait correspondre à chaque série de Fourier une série de Fourier. Comme les coefficients d'une série de Fourier

tendent vers zéro, une condition nécessaire est que $\varphi(0)=0$ et que φ soit continue à l'origine. De plus, il est évident que pour déterminer si φ est du type (L^1, L^1), il suffit de considérer l'allure de φ au voisinage de l'origine.

I. *Énoncé d'une condition suffisante.* — Si, au voisinage de l'origine, φ est la somme d'une série absolument convergente

$$(1) \qquad \varphi(z)=\varphi(x, y)=\sum_{r,s=0}^{\infty} a_{rs}x^r y^s \qquad (z=x+iy,\ a_{00}=0),$$

alors φ est du type (L^1, L^1).

Supposons que la série (1) converge absolument pour $|x|<\delta$, $|y|<\delta$. Considérons une fonction $f\in L^1$. Construisons une fonction $g\in L^1$ telle que $\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}|g(e^{i\theta})|\,d\theta<\delta$ et telle que les coefficients de Fourier c_n de g sont identiques à ceux de f, sauf pour un nombre fini de valeurs de n. Pour cela, il suffit de poser $g=f-\sigma_N$, ou σ_N est la moyenne de Féjer de la série de Fourier de f, et choisir N assez grand. On forme ensuite la série trigonométrique $\sum\varphi(c_n)e^{in\theta}$ et l'on montre facilement que c'est une somme de séries de Fourier de fonctions dont la somme des normes dans L^1 est convergente.

II. *Énoncé d'une condition nécessaire.* — Supposons que φ soit du type (L^1, L^1). Alors il existe deux nombres $M>0$, $\delta>0$, tels que

$$|\varphi(z_1)-\varphi(z_2)|<M|z_1-z_2|$$

si $|z_1|<\delta$ et $|z_2|<\delta$. En d'autres termes, φ satisfait à une condition de Lipschitz d'ordre 1 au voisinage de l'origine.

Démonstration. — Dans le cas contraire, on peut trouver deux suites $\{a_j\}$, $\{b_j\}$ de nombres complexes, telles que $a_j\to 0$, $b_j\to 0$, $\sum|a_j-b_j|^2<\infty$, et

$$\left|\frac{\varphi(a_j)-\varphi(b_j)}{a_j-b_j}\right|\to\infty.$$

La dernière relation montre qu'il existe une suite $\{m_j\}$ d'entiers positifs telle que

$$(2) \qquad \sum m_j|a_j-b_j|^2<\infty,$$

mais

$$(3) \qquad \sum m_j|\varphi(a_j)-\varphi(b_j)|^2=\infty.$$

Soit maintenant $\{n_k\}$ une suite lacunaire d'entiers positifs. Construisons une fonction $f\sim\sum c_n e^{in\theta}$ $(f\in L^1)$ de la manière suivante : Pour $1\leq k\leq m_1$, posons $c_{n_k}=a_1$. En général, posons $c_{n_k}=a_j$ si $m_1+\ldots+m_{j-1}<k\leq m_1+\ldots+m_j$.

Ceci est possible car, comme $a_j \to 0$, il existe d'après un théorème connu de Banach une fonction $f \in L^1$ dont les coefficients de Fourier d'ordre n_k sont précisément les nombres c_{n_k}.

Remplaçons dans la série $\sum c_n e^{in\theta}$ les a_j par les b_j, laissant fixes les coefficients c_n si $n \neq n_k$. La relation (2) montre que la nouvelle série trigonométrique est encore une série de Fourier, d'une fonction $g \in L^1$.

Transformons ces deux séries de Fourier par la fonction φ, et prenons la différence des séries transformées. On obtient une série lacunaire qui doit être une série de Fourier, si φ est du type (L^1, L^1). Mais une série de Fourier qui est lacunaire ne peut qu'être de carré sommable, ce qui contredit la relation (3).

III. On montrerait de la même manière que si φ fait correspondre à chaque série de Fourier-Stieltjes une série de Fourier-Stieltjes, φ satisfait nécessairement à une condition de Lipschitz d'ordre 1, uniformément dans chaque ensemble borné du plan.

GÉOMÉTRIE. — *Sur la réductibilité des espaces homogènes riemanniens.*

Note de M. **André Lichnerowicz**, transmise par M. Joseph Pérès.

Étant donné un espace homogène riemannien G/H, précisions sur sa réductibilité en tant que variété riemannienne. Cas d'un espace homogène kählérien compact.

Dans une Note antérieure (1) consacrée aux espaces homogènes riemanniens *simplement connexes* $V_m = G/H$ (G effectif, H compact connexe), je me suis appuyé sur un énoncé de Nomizu dont la validité est douteuse. Je me propose de donner ici les précisions et rectifications necessaires (2).

Si $V_m = V^1 \times V^2$ est réductible, $V^1(x)$ et $V^2(x)$ désignent respectivement les feuilles homéomorphes à V^1 et V^2 passant par $x \in V_m$; G_1 et G_2 sont les sous-groupes fermés de G laissant invariantes respectivement les feuilles $V^1(x_0)$ et $V^2(x_0)$ et l'on vérifie immédiatement que $G = G_1 . G_2$; H étant sous-groupe de G_1, l'espace homogène G/H admet une fibration naturelle de fibre-type G_1/H (qui peut être identifiée à V^1) sur l'espace de base G/G_1 et $\dim . V^2 = \dim . G - \dim . G_1$. On sait de plus que tout élément $\mu \in I_0(V_m)$ peut être défini de la manière suivante : si $x = \{x_1, x_2\}(x_1 \in V^1, x_2 \in V^2)$, $\mu(x) = \{\mu_1(x_1), \mu_2(x_2)\}$ où $\mu_1 \in I_0(V^1)$ et $\mu_2 \in I_0(V^2)$. Soit f l'application $\mu \to \mu_1$ de $I_0(V_m)$ sur $I_0(V^1)$. La restriction de f à G définit un homomorphisme (de noyau N_1) de G sur un sous-groupe Γ_1 de $I_0(V^1)$ opérant transitivement et effectivement sur V^1.

1. Si V^1 est une variété facteur *euclidienne* de V_m, il résulte du lemme de la Note citée que Γ_1 contient comme sous-groupe invariant le groupe de toutes les translations de V^1 et ne peut être semi-simple. Or si G est semi-simple,

l'idéal $\underline{N}_1$ de $\underline{G}$ admet un idéal supplémentaire, nécessairement semi-simple et isomorphe à Γ_1. On en déduit bien :

THÉORÈME 1. — *Étant donné un espace homogène riemannien* $V_m = G/H$ *à* G *semi-simple, le groupe d'holonomie homogène restreint de* V_m *ne laisse invariant aucun vecteur non nul.*

2. Soit $V_m = G/H$ un espace homogène riemannien simplement connexe pour lequel G est *simple et à centre fini*. Si $V_m = V^1 \times V^2$ est réductible, le noyau N_1 est dans le centre de G donc fini; le groupe d'isotropie K_1 de V^1 correspondant à Γ_1 est l'image par f du sous-groupe de G conservant $V^2(x_0)$, c'est-à-dire l'image de G_2. Le groupe K_1 étant compact, G_2 est compact; il en est de même de G_1 et par suite de G. Il vient :

THÉORÈME 2. — *Tout espace homogène riemannien* $V_m = G/H$ *simplement connexe, pour lequel le groupe* G *est simple, non compact et à centre fini est irréductible.*

3. On sait que l'étude des espaces homogènes kähleriens $V_{2n} = G/H$ à G compact peut se ramener par décomposition au cas où G est simple, de centre réduit à $\{e\}$ et H égal au centralisateur d'un tore de G. Dans ces hypothèses, si $V_{2n} = V^1 \times V^2$ est réductible, V^1 peut être considéré comme un espace homogène kählerien G/G_2 et G_2 est le centralisateur d'un tore T_2 de G contenu dans H, donc dans G_1. On en déduit que pour tout $g \in G$, $T_2 \subset g G_1 \bar{g}^1$. Le sous-groupe invariant de G

$$\bigcap_{g \in G} g G_1 \bar{g}^1,$$

qui contient T_2 est de dimension non nulle, ce qui entraînerait $G_1 = G$. Nous énoncerons ([3]) :

THÉORÈME 3. — *Tout espace homogène kählerien* G/H *à* G *simple compact est irréductible.*

4. Le groupe linéaire d'isotropie $\tilde{H}$ d'un espace homogène riemannien définit une représentation linéaire complètement réductible de H sur l'espace vectoriel T tangent à V_m en x_0 : il existe une décomposition de T en une somme directe de sous-espaces invariants par $\tilde{H}$ et deux à deux orthogonaux :

$$T = \Sigma Q^b + \Sigma Q^c \qquad (\dim Q^b = 1 ; \dim Q^c > 1),$$

$\tilde{H}$ induisant sur chaque Q^b la représentation identité et sur chaque Q^c une représentation irréductible. Nous dirons que $\tilde{H}$ est *à représentations inéquivalentes,* si aucun couple de représentations induites par $\tilde{H}$ sur les Q ne se compose de représentations équivalentes.

Nous supposons maintenant $V_m = G/H$ (simplement connexe) à G compact. Si $V_m = V^1 \times V^2$ est réductible, T^1 et T^2 sont les sous-espaces de T tangents en x_0 respectivement à $V^1(x_0)$ et $V^2(x_0)$. Soit M_2 le sous-espace de $\underline{G}$ supplémentaire de $\underline{G}_1$ et orthogonal à ce sous-espace au sens du produit scalaire

invariant par adj (G). Il vient : $\underline{G} = \underline{G}_1 + M_2$ avec $\underline{G}_1 \cap M_2 = 0$ et $[\underline{G}_1, M_2] \subset M_2$ ($\dim M_2 = \dim V^2$); de même, il existe un sous-espace N_1 de $\underline{G}_1$ tel que $\underline{G}_1 = \underline{H} + N_1$ avec $\underline{H} \cap N_1 = 0$ et $[\underline{H}, N_1] \subset N_1$ ($\dim N_1 = \dim V^1$). Le sous-espace $N = N_1 + H_2$ de $\underline{G}$, de dimension m, est supplémentaire de $\underline{H}$, invariant par adj(H). Par la projection p, nous identifions T avec N et $\tilde{H}$ avec adj (H) opérant sur N. On a immédiatement $T^1 = pN_1$; le sous-espace $T'^2 = pM_2$ de T est supplémentaire de T^1 et invariant par $\tilde{H}$. Si $\tilde{H}$ est à représentations inéquivalentes, T'^2 coïncide nécessairement avec T^2 (lemme de Schur) et par suite $M_2 \subset \underline{G}_2$. Le sous-espace M_2 étant ainsi choisi, nous pouvons trouver un sous-espace M_1 de $\underline{G}$ tel que $\underline{G} = \underline{G}_2 + M_1$ avec $\underline{G}_2 \cap M_1 = 0$, $[\underline{G}_2, M_1] \subset M_1$ et $M_1 \subset \underline{G}_1$. On a $[M_1, M_2] = 0$ puisque ce crochet doit appartenir à la fois à M_1 et M_2.

En appliquant à M_1 et M_2 le raisonnement même de la Note citée, on voit que pour tout système $V^1(x)$ de feuilles de V_m défini par la réductibilité, on peut trouver un sous-groupe connexe invariant Γ_1 de G laissant invariante chaque feuille $V_1(x)$ et opérant transitivement et effectivement sur $V^1(x_0)$. On en déduit en se ramenant à la décomposition canonique $\Pi W^a (a = 0, 1, \ldots, k)$ de V_m.

THÉORÈME 4. — *Étant donné un espace homogène riemannien* $V_m = G/H$ *simplement connexe, où* G *est compact et* $\tilde{H}$ *à représentations inéquivalentes, le groupe* G *admet un sous-groupe connexe invariant qui est le produit direct de sous-groupes* Γ^a, *où* Γ^a *laisse invariante chaque feuille* $W^a(x)$ *et opère transitivement et effectivement sur* $W^a(x_0)$.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1410.

(2) $\underline{G}$ désigne l'algèbre de Lie de G, p la projection canonique de G sur V_m, x_0 le point pe de V_m. Le plus grand groupe connexe d'isométries de V_m est noté $I_0(V_m)$.

(3) Ce résultat a été établi par une autre méthode par MATSUSHIMA, *Sem. Nagoya Univ.*, 7, 1956.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Effets de polarisation dans la diffusion de Møller des électrons*. Note (*) de MM. **CLAUDE BOUCHIAT** et **LOUIS MICHEL**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'un de nous a développé avec A. Wightman (1) un formalisme covariant pour décrire la polarisation des particules de spin 1/2. Nous avons appliqué ce formalisme à l'électrodynamique quantique, en calculant des effets de polarisation dans la diffusion de Møller des électrons non polarisés. Le seul effet trouvé est une corrélation entre leurs polarisations finales. Nous indiquons comment mesurer cet effet.

Soient p_λ et $M_{\mu\nu} = -M_{\nu\mu}$ les dix opérateurs hermitiens infinitésimaux du groupe de Lorentz (2). Les opérateurs (3) $w^\lambda = \varepsilon^{\lambda\mu\nu\rho} p_\mu M_{\nu\rho}$ commutent avec les p^μ et permettent de décrire les états de polarisation d'une particule.

Pour une particule de spin 1/2, de masse m, d'impulsion et énergie données p^μ, $(p.p = m^2)$, ces états forment un espace vectoriel $\mathcal{E}$ à deux dimensions.

Soit s^λ un pseudo-quadrivecteur tel que $s.s = -1$; $s.p = 0$. Quand $m \neq 0$, on peut prendre comme base de $\mathcal{E}$ les deux vecteurs propres de l'opérateur $w^\lambda s_\lambda/m$, et dont les valeurs propres sont $\pm 1/2$. Les fonctions d'onde de ces deux états sont notées $u(p, \varepsilon s)$ avec $\varepsilon = \pm 1$; elles satisfont à l'équation de Dirac $(\mathbf{p} - m)\, u(p, \varepsilon s) = 0$.

Dans [1], on a montré que

$$(1) \qquad u(p, s) \otimes u^+(p, s) = (4m)^{-1}(1 + i\gamma^5 \mathbf{s})(\mathbf{p} + m).$$

Soient $\tau_i (i = 1, 2, 3)$, les matrices de Pauli. On montre que l'opérateur w^λ/m est représenté dans $\mathcal{E}$, avec la base choisie, par la matrice $-(1/2)\tau_i s_i^\lambda$ (sommation sur i), où $s_3^\lambda = s^\lambda$ et s_1^λ et s_2^λ sont deux autres quadrivecteurs tels que $s_1.s_1 = s_2.s_2 = -1$ et $\varepsilon^{\lambda\mu\rho\nu} p_\lambda s_{1\mu} s_{2\nu} s_{3\rho} = -m$.

Soient a et b deux électrons d'impulsion énergie p_a et p_b. La matrice statistique décrivant leur état de polarisation le plus général est une matrice 4×4, agissant dans $\mathcal{E}_a \otimes \mathcal{E}_b$, et que nous écrirons :

$$(2) \qquad \rho = (1 \otimes 1) + {}_a\mathrm{K}_i(\tau_i \otimes 1) + {}_b\mathrm{K}_j(1 \otimes \tau_j) + \mathrm{C}_{ij}(\tau_i \otimes \tau_j).$$

Nous considérons la collision électron-électron $a + b \to c + d$. Pour l'état initial $\rho_0 = 1$ (particules non polarisées). Pour l'état final $\rho_f = \mathrm{M}\,\rho_0\,\mathrm{M}^\star$ où M est la matrice de collision [4], qui se calcule par la théorie quantique des champs [5]. Nous nous limitons au premier ordre en $\alpha = e^2/4\pi$, posant $\hbar = c = 1$,

$$p_a.p_b = p_c.p_d = m^2\varkappa, \qquad p_a.p_c = p_b.p_d = m^2\lambda, \qquad p_a.p_d = p_b.p_c = m^2\mu.$$

En utilisant (1), et partant de deux faisceaux non polarisés, on trouve pour ρ_f sous la forme (2) :

$$ {}_a\mathrm{K}_i = {}_b\mathrm{K}_j = 0, \qquad \mathrm{C}_{ij} = \mathrm{N}_{ij}/\mathrm{D},$$

avec

$$\begin{aligned} -\mathrm{N}_{ij} = {} & ({}_cs_i.{}_ds_j)\, m^2[\varkappa^2 - \lambda^2 - \mu^2 + 4(\lambda + \mu - \varkappa) + 3](1 + \lambda)(1 + \mu) \\ & + ({}_cs_i.p_a)({}_ds_j.p_b)(1 + \mu)[1 + \mu - 2(1 + \lambda)(\varkappa - \lambda)] \\ & + ({}_cs_i.p_b)({}_ds_j.p_a)(1 + \lambda)[1 + \lambda - 2(1 + \mu)(\varkappa - \mu)] \\ & + [({}_cs_i.p_a)({}_ds_j.p_a) + ({}_cs_i.p_b)({}_ds_j.p_b)](1 + \lambda)(1 + \mu)(\lambda + \mu - \varkappa) \\ m^{-2}\mathrm{D} = {} & (1 + \lambda)^2(2 + \varkappa^2 + \mu^2 - 2\lambda) + (1 + \mu)^2(2 + \varkappa^2 + \lambda^2 - 2\mu) \\ & + 2(1 + \lambda)(1 + \mu)(1 + \varkappa^2 - \varkappa - \lambda - \mu). \end{aligned}$$

Les faisceaux d'électrons c et d ne sont donc pas polarisés $({}_a\mathrm{K}_i = {}_b\mathrm{K}_j = 0)$. Par contre l'existence du terme C_{ij} indique qu'il existe une « corrélation entre les spins » de deux électrons c et d issus d'un *même* choc. On peut mettre cette propriété en évidence de la façon suivante : On fait tomber un faisceau d'électrons monocinétique sur une cible mince au repos [6] d'énergie cinétique réduite w. Puis les deux électrons secondaires c et d subissent chacun une

diffusion coulombienne d'angle θ_c et θ_d par une cible très mince de nombre atomique Z. Comme on le sait ([7]), une telle diffusion coulombienne est un analyseur partiel de polarisation. [Nous avons utilisé les calculs de R. H. Dalitz ([8]) sur la diffusion coulombienne]. Pratiquement cette expérience est plus aisée dans les conditions de symétrie suivantes. Le plan de la collision *abcd* est horizontal, c et d ont la même énergie, $\theta_c = \theta_d = \theta$. Pour un observateur placé verticalement au lieu de la collision $a + b \to c + d$ et regardant fuir les élec-

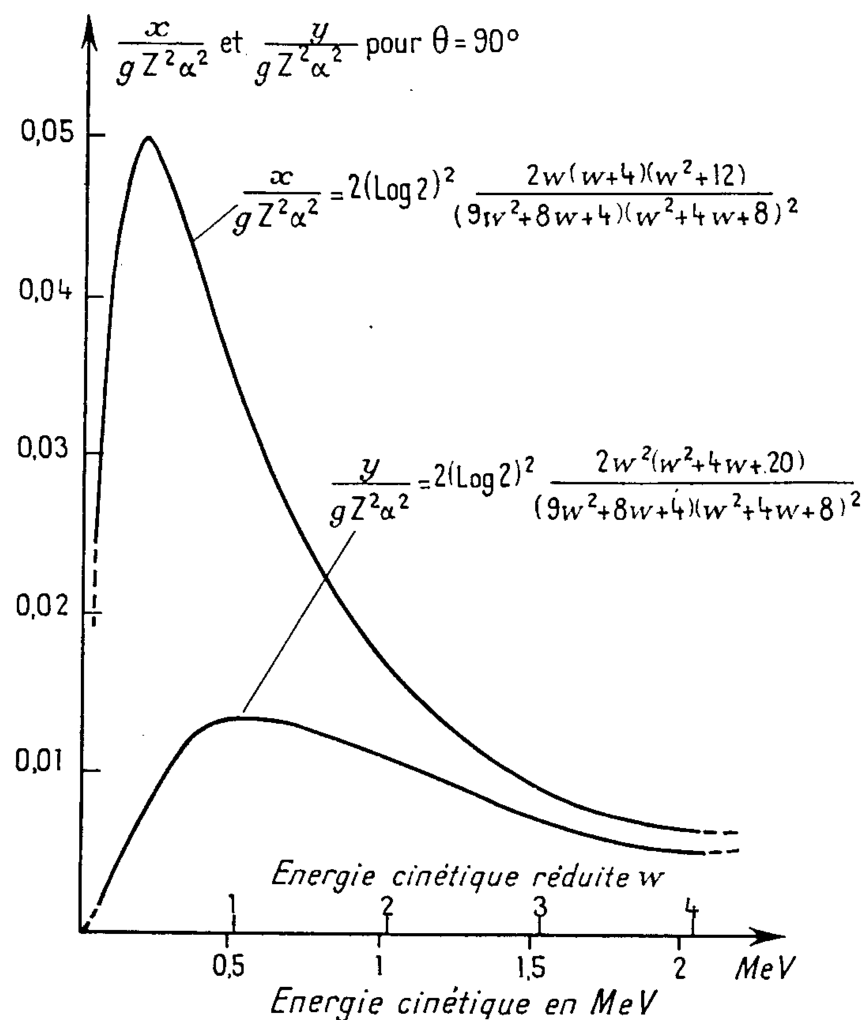


Fig. 1.

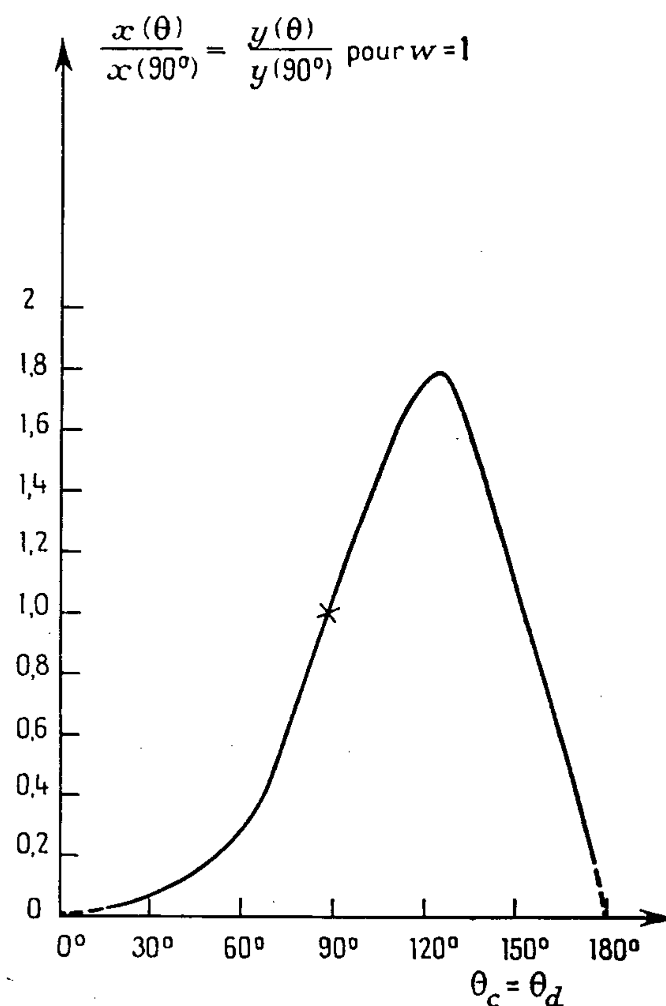


Fig. 2.

Fig. 1. — Valeurs de $x/gZ^2\alpha^2$ et $y/gZ^2\alpha^2$ en fonction de l'énergie de l'électron incident pour $\theta = 90°$. Le facteur g dépend de la géométrie des compteurs enregistrant les diffusions coulombiennes : $(4/\pi^2) \leq g \leq 1$, ($g = 1$ pour des petits compteurs) ([9]).

Fig. 2.

$$\text{On a}\quad \frac{x(\theta)}{x(90°)} = \frac{y(\theta)}{y(90°)} = \frac{16\left(\sin^6\frac{\theta}{2}\right)\left(\operatorname{Log}\sin\frac{\theta}{2}\right)^2(w^2+4w+8)}{\left(\cos^2\frac{\theta}{2}\right)\left[w(w+4)\left(\cos^2\frac{\theta}{2}\right)+4\right]}.$$

La courbe ci-dessus donne ce rapport pour $w = 1$.

trons c et d, nous notons G_c, D_c, H_c, B_c le nombre d'électrons c déviés (dans la diffusion coulombienne) respectivement à gauche, à droite, en haut, en bas ($G_c = D_c = H_c = B_c$ puisque ${}_cK_i = 0$). Mais si l'on compte *en coïncidence* les électrons c et d provenant d'une *même* collision $a + b \to c + d$, on pourra mesurer les rapports :

$$1 + 2x = \frac{G_c G_d + D_c D_d}{G_c D_d + D_c G_d}; \qquad 1 + 2y = \frac{H_c H_d + B_c B_d}{H_c B_d + B_c H_d}.$$

La figure 1 donne les valeurs calculées de x et y pour $\theta_c = \theta_d = 90°$ en fonc-

tion de l'énergie cinétique réduite w de l'électron incident a. La dépendance de x et y par rapport à θ est donnée dans la courbe de la figure 2 (l'effet est plus grand pour $\theta = 120°$, mais le taux de comptage est plus petit que pour $\theta = 90°$). Le rapport $y/x = w(20 + 4w + w^2)/(4+w)(12+w^2)$ est indépendant de θ.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) L. Michel et A. S. Wightman, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1190.

(2) Notations : $g^{00} = -g^{11} = -g^{22} = -g^{33} = 1$; $p^\mu p_\mu = p.p = m^2$. On définit

$$\gamma^\mu\gamma^\nu + \gamma^\nu\gamma^\mu = -2g^{\mu\nu}; \qquad \gamma_\mu = g_{\mu\nu}\gamma^\nu; \qquad \mathrm{p} = i\gamma^\mu p_\mu.$$

A est une matrice telle que $(\mathrm{A}i\gamma^\mu)^* = \mathrm{A}i\gamma^\mu$; * indique hermitique conjugué. $\bar{a}$ est le complexe conjugué de a; et $u^+ = \bar{u}\mathrm{A}$. On pose $\gamma^5 = \gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3$; $\varepsilon^{\lambda\mu\nu\rho}$ est un tenseur complètement antisymétrique avec $\varepsilon^{0123} = 1$. Le produit tensoriel est noté $\otimes$.

(3) V. Bargmann et E. Wigner, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 34, 1948, p. 211.

(4) L. Wolfenstein et J. Ashkin, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 947.

(5) *Voir* par exemple Jauch et Rohrlich, *Theory of Photons and Electrons*, Cambridge, mass 1955, p. 253.

(6) La formule théorique de la section efficace de Møller a été vérifiée par divers expérimentateurs et récemment par Ashkin, Page et Woodward, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 357 pour des électrons de 0,6 à 1,2 MeV.

(7) N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc.*, A. 124, 1929, p. 425.

(8) R. H. Dalitz, *Proc. Roy. Soc.*, A. 206, 1951, p. 509.

(9) Plus précisément, si pour la mesure de x (respectivement y), on enregistre les diffusions coulombiennes c et d dont les plans font avec la verticale (respectivement l'horizontale) un angle φ en valeur absolue $\leq \omega$, on a $g^{\frac{1}{2}} = \left(\int_0^\omega \cos\varphi \, d\varphi\right) \Big/ \int_0^\omega d\varphi$. De $0 \leq \omega \leq \pi/2$, on déduit $1 \geq g \geq (4/\pi^2)$.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur une partie réelle associée à l'impédance d'un circuit purement réactif.* Note (*) de M. **Charles Lafleur**, transmise par M. Frans van den Dungen.

La théorie des circuits à minimum de réactance s'étend aux circuits réactifs quelconques lorsque l'on ajoute à l'impédance classique une partie réelle qui a la forme d'une distribution de L. Schwartz.

1. En fonction de la variable complexe $p = \alpha + j\omega$ toute impédance purement réactive admet le développement en fonction de Foster (1)

$$\mathrm{Z}(p) = \mathrm{A}p + \frac{\mathrm{B}}{p} + \sum_\nu \frac{\mathrm{C}_\nu p}{p^2 + \sigma_\nu^2}. \tag{1}$$

En fonction de la fréquence ω, une impédance purement réactive s'exprime

ordinairement en remplaçant dans l'expression (1) la variable p par $j\omega$

$$(2) \qquad Z_1(j\omega) = j\left[A\omega - \frac{B}{\omega} + \sum_\nu \frac{C_\nu\omega}{\sigma_\nu^2 - \omega^2}\right].$$

C'est parce que la partie réelle de $Z_1(j\omega)$ est identiquement nulle que l'on dit que l'impédance est purement réactive.

Si dans l'expression (1) on remplace la variable p par $p = \alpha + j\omega$ et si l'on recherche la fonction $Z_2(j\omega)$ obtenue en prenant la limite de $Z(p)$ lorsque la partie réelle α de p tend vers zéro

$$Z_2(j\omega) = \lim_{\alpha \to 0} Z(\alpha + j\omega),$$

on obtient

$$(3) \quad Z_2(j\omega) = \pi\left\{B\,\delta(\omega) + \sum_\nu C_\nu[\delta(\omega - \sigma_\nu) + \delta(\omega + \sigma_\nu)]\right\} + j\left[A\omega - \frac{B}{\omega} + \sum_\nu \frac{C_\nu\omega}{\sigma_\nu^2 - \omega^2}\right],$$

où l'on a posé

$$\delta(\omega) = \lim_{\alpha \to 0} \frac{1}{\pi}\,\frac{\alpha}{\alpha^2 + \omega^2}$$

correspondant à la distribution δ de L. Schwartz ([2]).

On trouve par ce passage à la limite qu'une impédance purement réactive comprend toujours une partie réelle comportant autant de distributions δ qu'il y a de singularités dans l'impédance.

2. Nous allons montrer diverses conséquences liées à l'emploi de l'expression (3).

a. Appliquons à une impédance purement réactive $Z(p)$ une impulsion de courant $\delta(t)$ et déterminons la tension aux bornes de l'impédance par un calcul de transformation.

La transformation de Laplace de $\delta(t)$ est égale à 1. La tension aux bornes de l'impédance sera

$$(4) \qquad e(t) = \frac{1}{2\pi j}\int_{c-j\infty}^{c+j\infty} Z(p)\,e^{pt}\,dp,$$

où c est un nombre réel positif. L'intégrale (4) est convergente.

La transformée de Fourier de $\delta(t)$ est égale à 1. On ne peut cependant écrire

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} Z_1(j\omega)\,e^{j\omega t}\,d\omega,$$

car cette intégrale n'est pas convergente. En interprétant l'intégration au sens de valeur principale de Cauchy on pourra écrire

$$(5) \qquad e(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} Z_2(j\omega)\,e^{j\omega t}\,d\omega,$$

identique à l'expression (4) lorsque dans celle-ci on fait tendre α vers zéro.

On peut donc sans erreur utiliser dans tous les cas la transformation de Fourier au lieu de la transformation de Laplace à condition d'utiliser comme définition de $Z(j\omega)$ l'expression

$$Z_2(j\omega) = \lim_{\alpha \to 0} Z(p).$$

b. Soit l'expression

$$e(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} Z(j\omega)\, e^{j\omega t} d\omega$$

dans laquelle nous préciserons plus loin s'il convient d'ajouter à Z l'indice 1 ou 2.

Aucune tension ne pouvant apparaître aux bornes de l'impédance aussi longtemps qu'aucun courant n'a été envoyé on a

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} Z(j\omega)\, e^{j\omega t}\, d\omega \equiv 0 \qquad \text{pour} \quad t < 0.$$

En ne considérant que les valeurs positives de t on a

$$e(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} Z(j\omega)\, e^{j\omega t}\, d\omega, \qquad 0 = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} Z(j\omega)\, e^{-j\omega t}\, d\omega$$

et en effectuant la somme de ces expressions on obtient

$$e(t) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} Z(j\omega) \cos\omega t\, d\omega \qquad \text{pour} \quad t > 0.$$

Si nous remplaçons $Z(j\omega)$ par $Z_1(j\omega)$ nous trouvons

$$e(t) = 0, \qquad t > 0$$

car $Z_1(j\omega)$ est impaire en ω. Ce résultat est incompatible avec le phénomène physique.

Si nous remplaçons $Z(j\omega)$ par $Z_2(j\omega)$ on obtient

$$e(t) = B + \sum_{\nu} c_\nu \cos\sigma_\nu t,$$

qui est le résultat correct.

c. On indique fréquemment que les théorèmes de Bayard-Bode ne s'appliquent qu'aux impédances qui ne comportent aucune singularité sur l'axe imaginaire du plan p (impédance à minimum de réactance). Cette restriction est liée au fait que la définition $Z = Z_1(j\omega)$ ne comporte pas de partie réelle. Il suffit d'adopter la définition $Z = Z_2(j\omega)$ pour que toute impédance physiquement réalisable satisfasse au théorème de Bayard-Bode sans aucune restriction.

(*) Séance du 6 août 1956.

(1) BAYARD, *Théorie des Réseaux de Kirchhoff*, Paris, 1954.

(2) L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, Paris, 1950.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Propriétés électriques de l'antimoniure d'aluminium.* Note (*) de M. **François Kover**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On a préparé des échantillons d'antimoniure d'aluminium de type p et de puretés différentes. On a mesuré les coefficients de Hall et de Seebeck, et la résistivité. Pour les trous, on trouve une masse efficace de l'ordre de $3.10^{-2} m_0$. Dans le cas de surfaces d'énergie sphériques, la bande de valence présente donc une forte courbure.

Le composé AlSb a été préparé de la manière suivante :

Purification de l'antimoine par distillation et électrolyse de $SbCl_3$ (1).

Purification de l'aluminium par fusion de zone (2).

Formation du composé AlSb par fusion des constituants. L'évaporation d'antimoine est prévue et compensée par addition préalable d'un excès d'antimoine.

Solidification progressive : le front de solidification avance de 1 mm/mn.

Pour déterminer les mobilités et les masses efficaces des porteurs de courant, on a effectué des mesures du coefficient de Hall R, de la résistivité ρ et du coefficient de Seebeck Q, en fonction de la température absolue T. Pour l'effet Hall, tous les effets parasites sont éliminés, sauf l'effet Ettinghausen.

Résultats et interprétation des mesures. — On a étudié trois échantillons de type p. Les figures 1 à 3 montrent les résultats des mesures de R, ρ et Q.

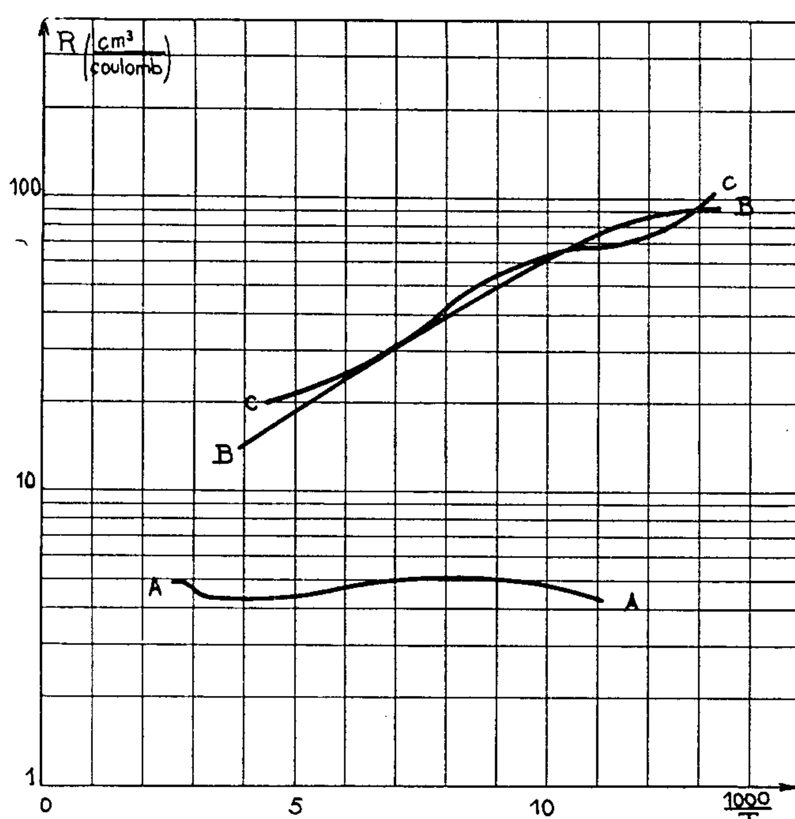


Fig. 1.

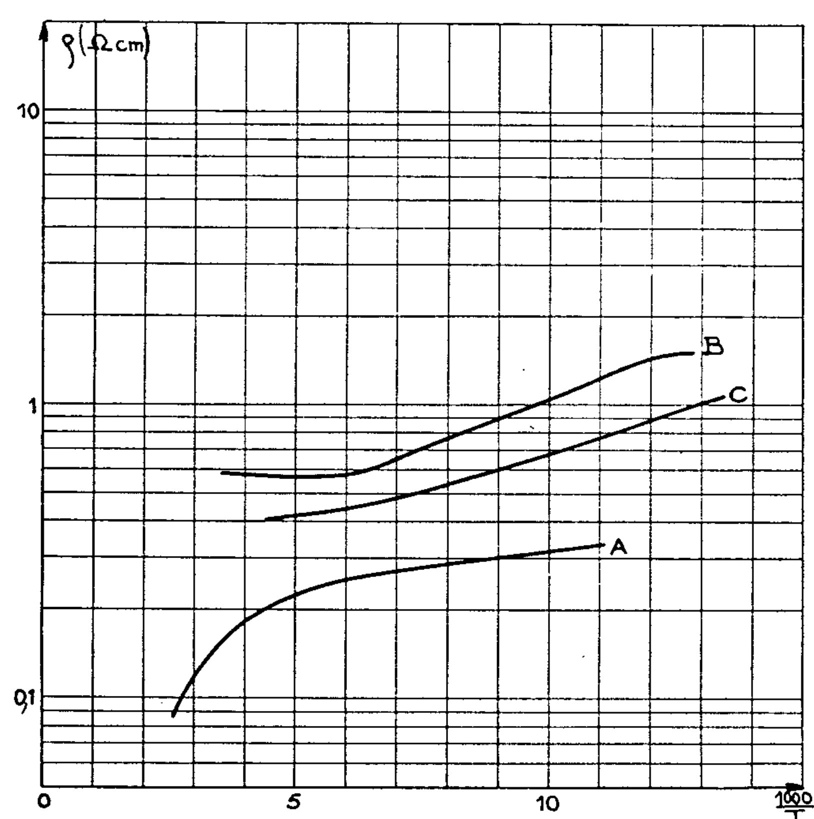


Fig. 2.

Pour l'interprétation de ces mesures, on suppose que l'énergie est fonction parabolique du vecteur d'onde k, et que les surfaces d'énergie sont sphériques. On compte l'énergie positivement depuis le bord de la bande des porteurs

libres vers l'intérieur de cette bande. On admet qu'il n'existe qu'une seule sorte de porteurs de courant. Dans l'effet Seebeck, on néglige le rôle des phonons, car la valeur de l'effet Hall indique que le nombre des cenires ionisés est grand. On a effectué les calculs avec deux hypothèses sur la nature de la dispersion :

1. Dispersion par impuretés ionisées (notation I).
2. Dispersion par la seule agitation thermique (notation L).

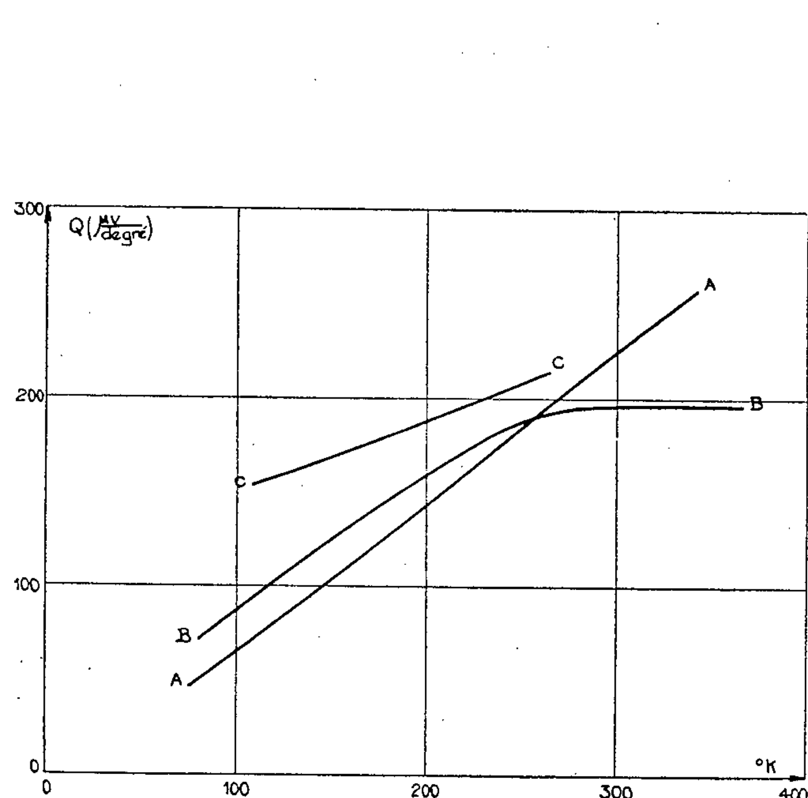


Fig. 3.

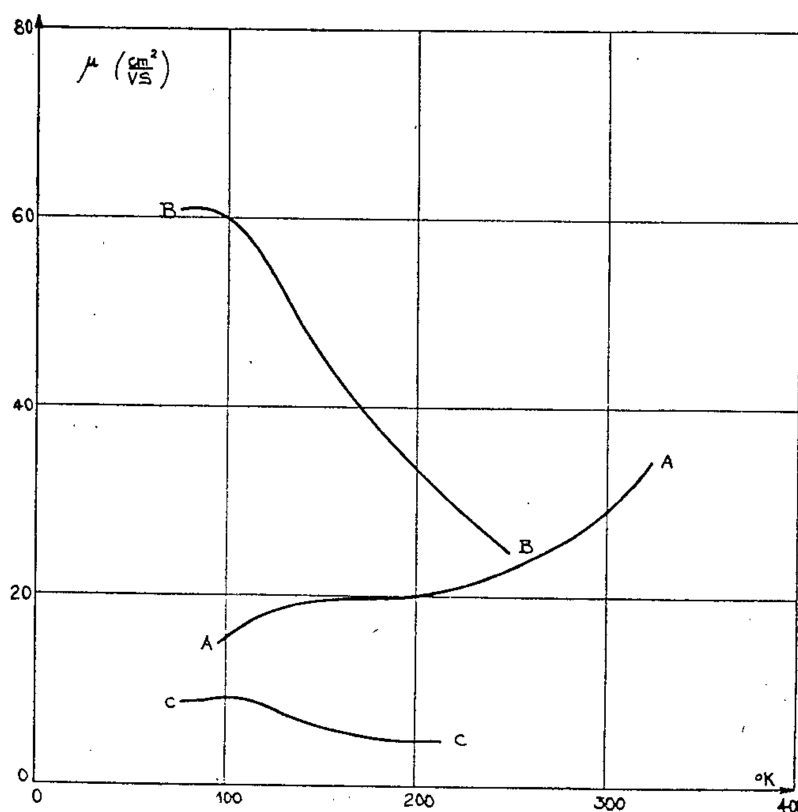


Fig. 4.

Avec les notations suivantes :

p, nombre de trous libres par cm³,

λ_H, mobilité des trous dans le champ magnétique H,

m^*, masse efficace des trous,

m_0, masse de l'électron au repos,

$\eta = \zeta/kT$ avec $\zeta =$ niveau de Fermi on utilise les formules suivantes :

$$R = \frac{\mu_H}{\mu_0}\frac{1}{pe}, \tag{1}$$

$$\frac{R}{\rho} = \mu_H, \tag{2}$$

$$Q_L = -\frac{k}{e}\left[2\frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta\right], \tag{3}$$

$$Q_I = -\frac{k}{e}\left[\frac{4}{3}\frac{F_3(\eta)}{F_2(\eta)} - \eta\right], \tag{4}$$

$$\frac{m^*}{m_0} = \frac{h^2}{2(4\pi)^{\frac{2}{3}} m_0}\frac{p^{\frac{2}{3}}}{kT}\left[F_{\frac{1}{2}}(\eta)\right]^{-\frac{2}{3}}, \tag{5}$$

avec (3 et 4) :

$$F_\alpha(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^\alpha\, dx}{1 + \exp(x - \eta)}. \tag{6}$$

On détermine η pour chacune des hypothèses de dispersion en portant la valeur expérimentale de Q dans les équations 3 et 4. On trouve des valeurs de η comprises entre $+8$ et $-0,2$. De telles valeurs signifient que les échantillons sont fortement dégénérés. Dans ce cas, le rapport (μ_{H}/μ_0) doit être égal à l'unité. Nous avons vérifié sur l'échantillon B à 77°K que la valeur de R était bien indépendante du champ H, donc que $\mu_{\text{H}} = \mu_0$ quel que soit H. On peut alors porter dans l'équation 5 les valeurs de p et de η tirées des équations 1, 3 et 4. On obtient une valeur de $(m^\star/m_0)$ pour chacune des hypothèses de dispersion. La valeur réelle de $(m^\star/m_0)$ est comprise entre ces deux valeurs $(m^\star/m_0)_{\text{I}}$ et $(m^\star/m_0)_{\text{L}}$, et plus voisine de $(m^\star/m_0)_{\text{I}}$, car l'ordre de grandeur de p permet d'admettre une prédominance de la dispersion d'impuretés.

La figure 4 montre la valeur de μ tirée de l'équation 2, et le tableau suivant résume les valeurs trouvées pour p et $(m^\star/m_0)$:

Échantillons de type p.	100° K			200° K		
	p.	$(m^\star/m_0)_{\text{I}}$.	$(m^\star/m_0)_{\text{L}}$.	p.	$(m^\star/m_0)_{\text{I}}$.	$(m^\star/m_0)_{\text{L}}$
A..........	$1,3.10^{18}$	$3,4.10^{-2}$	10.10^{-2}	$1,4.10^{18}$	$3,9.10^{-2}$	12.10^{-2}
B..........	$9,8.10^{16}$	$1,3.10^{-2}$	$3,1.10^{-2}$	$3,5.10^{17}$	$2,2.10^{-2}$	$7,9.10^{-2}$
C..........	$9,8.10^{16}$	–	–	$3,0.10^{17}$	$2,7.10^{-2}$	$8,3.10^{-2}$

La dégénérescence facile des échantillons implique une forte courbure de la bande de valence du composé Al Sb.

(*) Séance du 6 août 1956.

(1) M. Rodot, P. Duclos, F. Kover et H. Rodot, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2522.

(2) Montariol, Reich, Albert et Chaudron, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 815.

(3) Mc Dougall et Stoner, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **237**, 1938, p. 67.

(4) Rhodes, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A, **204**, 1950, p. 397.

MAGNÉTISME. — *Relaxation paramagnétique spin-spin dans un semi-conducteur*. Note (*) de MM. **Anatole Abragam** et **Jean Combrisson**, transmise par M. Francis Perrin.

On étudie la relaxation spin-spin dans un échantillon de silicium contenant des impuretés d'arsenic, par une méthode de passage par les champs faibles.

La méthode de polarisation nucléaire décrite dans une Note antérieure (1) reposait sur l'hypothèse que lorsque le champ magnétique passait d'une valeur élevée H_0 à quelques dizaines de gauss en un temps très court par rapport aux temps de relaxation spin-réseau, ce passage se faisait adiabatiquement, c'est-à-dire que les populations des différents niveaux d'énergie représentés sur la figure restaient inchangées.

Cette hypothèse n'est justifiée que dans le cas où des transitions entre les différents niveaux de nature à modifier les populations correspondantes exigent de l'énergie qui doit être demandée au réseau.

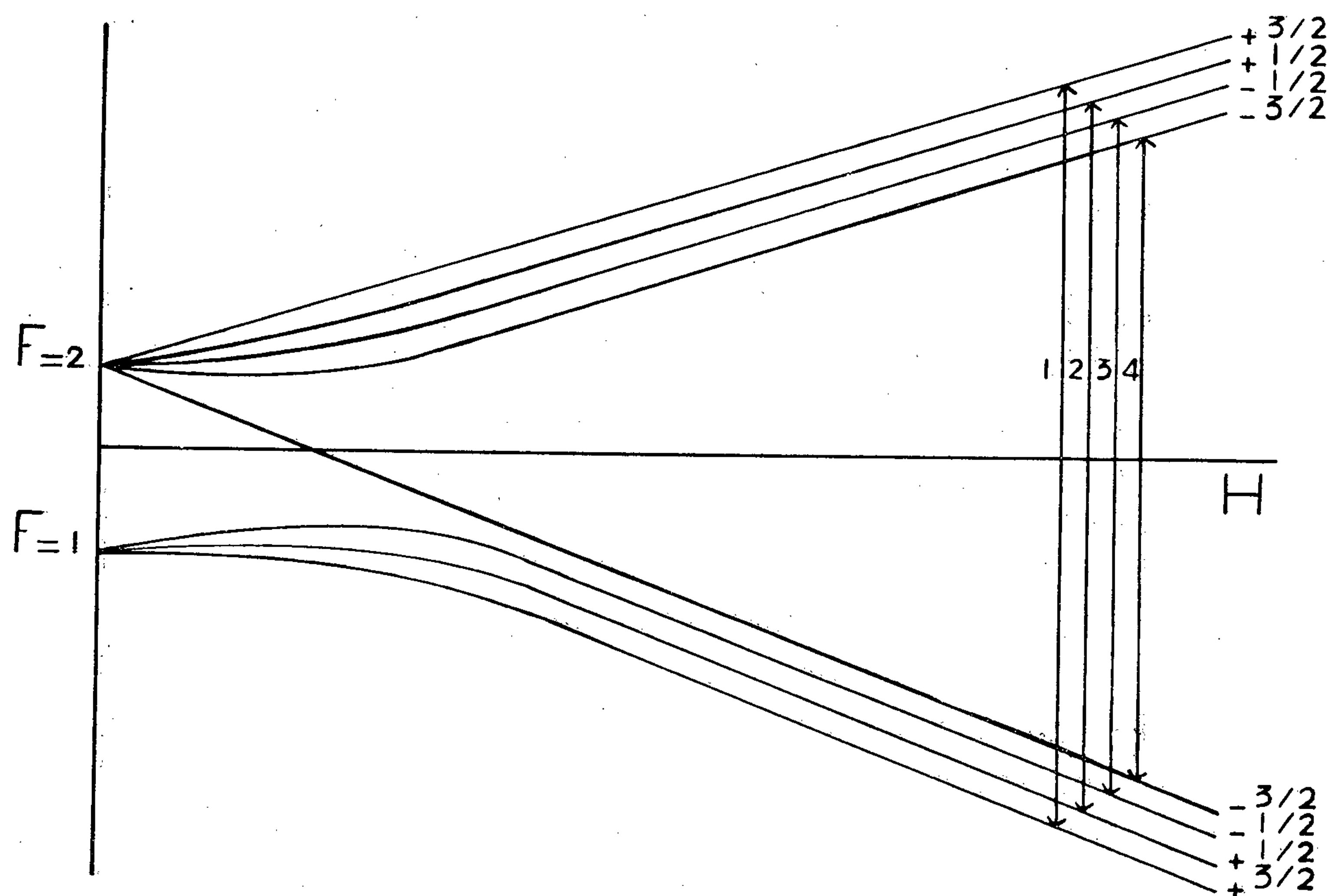


Fig. 2.

Si, au contraire, ces transitions ne demandent pas d'énergie, elles peuvent s'accomplir très rapidement grâce à l'interaction spin-spin et le passage précédent n'est plus nécessairement adiabatique. Les expériences suivantes ont été faites sur un échantillon de silicium dopé à l'arsenic :

a. Passage par le champ zéro. — Dans ce cas on peut penser que les interactions entre les spins, égalisent entre elles les populations des cinq sous-niveaux $F = 2$, d'une part, et celles des trois sous-niveaux $F = 1$, d'autre part, puisque pour $H = 0$ ces égalisations ne demandent pas d'énergie. Dans ces conditions on doit s'attendre à ce qu'après retour dans le champ H_0 initial la raie correspondant à la transition (4) disparaisse et que les trois autres raies deviennent égales. Ce fait a été observé expérimentalement. Il constitue une confirmation de l'hypothèse que dans les champs faibles la forme des niveaux est bien celle représentée sur la figure. L'égalité après passage par le champ zéro des raies correspondant aux transitions (1), (2), (3) est une confirmation de l'hypothèse formulée dans la Note précédente que l'inégalité observée entre les raies extrêmes et les raies médianes doit être attribuée à une différence de population. On remarquera qu'après passage par zéro et retour dans le champ fort les

noyaux sont de nouveau polarisés avec une polarisation linéaire :

$$P_1 = \pm \frac{1}{2I+2} \operatorname{th}\left(\frac{\beta H_0}{kT}\right)$$

et une polarisation quadratique

$$P_2 = \mp \frac{(2I-1)}{(I+1)(2I+2)} \operatorname{th}\left(\frac{\beta H_0}{kT}\right)$$

légèrement plus faibles et de signe opposé à celles obtenues par la méthode [1].

b. Si au lieu de passer par zéro, on arrête le champ à une valeur H'_0 telle que les différents sous-niveaux $F = 2$ et $F = 1$ soient pratiquement équidistants (d'une façon précise pour que l'écart par rapport à l'équidistance soit inférieur à la largeur des niveaux, ce qui dans les conditions expérimentales correspond à une valeur de H'_0 de l'ordre de 40 à 50 gauss, qui est la valeur du champ rémanent de notre aimant) des transitions où deux spins pivotent en sens inverse (flip flop) sont encore énergétiquement permises. Dans ce cas on peut montrer que les interactions spin-spin doivent établir une température de spin, c'est-à-dire que les populations des différents sous-niveaux doivent former une progression géométrique, ou approximativement une progression arithmétique. On doit s'attendre alors à ce qu'après retour dans le champ H_0 initial les hauteurs des trois premières raies forment une progression arithmétique, la quatrième étant beaucoup plus petite. Ce fait a lui aussi été observé.

c. Si enfin la valeur H'_0 du champ auquel on descend est telle que les sous-niveaux ne sont plus du tout équidistants ($H'_0 \sim 200$ gauss) le retour à la valeur initiale H_0 est réversible.

Des expériences de résonance à champs bas où l'on pourra bénéficier des différences importantes de population créées en polarisant d'abord l'échantillon à champ haut, sont en préparation.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

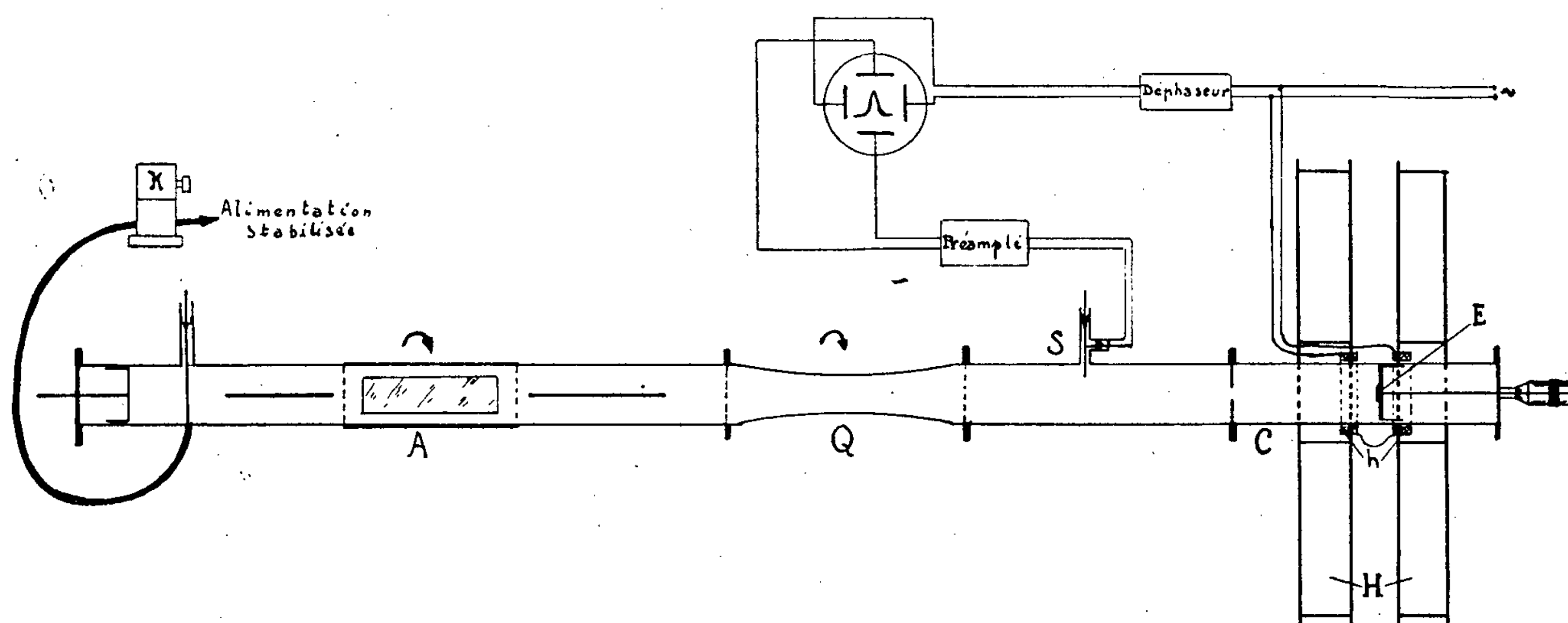
[1] A. ABRAGAM, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1720.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Montage à* 3 000 MHz, *pour l'étude de la résonance paramagnétique électronique et du signe du facteur de Landé*. Note (*) de M. **ANDRÉ CHARRU**, présentée par M. Gaston Dupouy.

De nombreux dispositifs de haute sensibilité ont été décrits [1] pour l'étude de la résonance paramagnétique électronique en ondes polarisées rectilignement; mais ils ne permettent pas de déterminer le signe du facteur de Landé. Or A. Kastler a montré [2] la possibilité de déterminer ce signe

en utilisant le champ magnétique de haute fréquence polarisé circulairement qui existe, dans un guide rectangulaire propageant le mode TE_{01}, à une distance convenable des parois. D'autre part, un montage dans lequel se propagent des ondes polarisées circulairement dans une portion de guide circulaire a déjà été utilisé pour l'étude de la résonance ferromagnétique des ferrites ([3]). Le montage que j'ai réalisé au Laboratoire de Spectropolarimétrie utilise lui aussi des ondes polarisées circulairement, mais il est destiné à l'étude de la résonance paramagnétique : il est d'ailleurs une simple modification d'un polarimètre ultra-hertzien déjà décrit ([4]).

On dispose, après l'antenne d'excitation du guide (de 7 cm de diamètre) en mode TE_{11}, un atténuateur variable A et un quart d'onde Q dont les lignes neutres sont orientables par rapport au plan de vibration de l'onde incidente (voir *figure*). Lorsque l'axe lent fait, avec ce plan, un angle



de $+45°$ ou $-45°$ (convention polarimétrique), la vibration émergente est une vibration circulaire droite ou gauche. La cavité résonante C (mode TE^{112}) est constituée par une portion du guide lui-même limitée par une cloison percée d'un trou de 20,5 mm de diamètre pour assurer un couplage convenable et par un piston au centre duquel est déposé un échantillon E de la substance paramagnétique à étudier. Deux bobines d'Helmholtz H produisent un champ magnétique longitudinal constant, et deux petits enroulements coaxiaux h parcourus par un courant alternatif à 50 périodes permettent de moduler le champ. La cavité n'est pas adaptée au guide et l'on sait que, dans ces conditions, le signal reçu par la sonde S est uniquement fonction de la partie imaginaire χ'' de la susceptibilité magnétique ([5]). Ce signal est envoyé soit vers un oscilloscope — sur l'écran duquel on obtient une courbe d'absorption — soit vers un galvanomètre (mais alors sans modulation de champ) dans le cas où la courbe d'absorption est large.

Pour déterminer le signe de g, on opère de la façon suivante : l'axe lent du quart d'onde étant dans le plan de vibration, on cherche à obtenir la résonance; puis on amène l'axe lent à $+45^\circ$ et à -45° du plan de vibration : on constate que pour l'une des positions le signal se conserve et pour l'autre il disparaît. On peut également, le quart d'onde étant fixé dans l'une des deux positions, inverser le sens du courant magnétisant pour observer l'apparition ou la disparition du signal suivant le sens du courant par rapport au sens du circulaire.

C'est ainsi que j'ai pu vérifier le signe positif du facteur de Landé du sulfate de manganèse, précédemment déduit, par A. Gozzini [6], du signe de l'anomalie de rotation magnétique liée à la résonance paramagnétique. J'ai déterminé également que les signes du facteur de Landé du radical diphénylpicrylhydrazyl et du charbon du Donetz — dont la résonance paramagnétique électronique a été récemment signalée [7] — sont positifs.

(*) Séance du 6 août 1956.

(1) J. UEBERSFELD, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 126; CH. RYTER, R. LACROIX et R. EXTERMANN, *Onde Électrique*, 35, 1955, p. 490.

(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 669.

(3) J. O. ARTMAN et P. E. TANNENWALD, *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 1124.

(4) A. CHARRU, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 101.

(5) J. UEBERSFELD, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 78.

(6) *Nuovo Cimento*, 8, 1951, p. 928.

(7) L. VAN GERVEN, A. VAN ITTERBEEK et E. de WOLF, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 140.

COLORIMÉTRIE. — *Sur l'emploi d'une fonction exponentielle pour établir une échelle uniforme de chromaticité.* Note (*) de MM. **RYUZABURO TAGUTI** et **MASAKO SATO**, présentée par M. Armand de Gramont.

Une échelle uniforme n'a jamais été établie pour les couleurs, bien que dans le domaine du son, les musiciens aient réalisé depuis le XVIII[e] siècle, une gamme uniforme [1]. Nous avons essayé de trouver une formule pour une telle échelle uniforme de chromaticité, en partant de la base du diagramme de « chromance » d'Adams [2].

1. *L'échelle des gris neutres.* — En posant $V = 10 R^{1/\gamma(R)}$, nous obtenons la représentation exponentielle suivante :

$$V = 10 R^{\frac{1}{\gamma_0 - 10 R_{b0} \exp(-9{,}81) R^{\frac{1}{\gamma_0}}}} \tag{1}$$

où V désigne la valeur de Munsell; R, la réflectance du test et R_{b0} la réflectance du fond sur l'échelle des valeurs de Munsell ($R_{b_0} = 0{,}198$ pour $V = 5$); $\gamma_0 = 2{,}36$. Les valeurs observées vérifient très bien cette équation. Les auteurs ont calculé les courbes pour une grande variété de valeurs de V, R, R_{b0}, etc.

2. *L'échelle de chromaticité selon Adams.* — Pour établir cette échelle, Adams convertit les valeurs des tristimuli X_c, Y_c, Z_c en réponses « nerveuses » symbolisées par V_x, V_y, V_z. Les tristimuli, qui sont les quantités qui représentent l'excitation physiologique des cellules nerveuses distribuées sur la rétine, sont en relation complexe avec la sensibilité psychologique. Parmi ces tristimuli, Y_c en particulier est lié avec la luminance, et correspond ainsi à la valeur V_y de Munsell.

Comme cette fonction peut être exprimée approximativement par l'équation (1), la valeur de V_y se détermine par

$$V_y = 10\, Y_c^{\frac{1}{\gamma_y(Y_c)}} = 10\, Y_c^{\frac{1}{\gamma_0 - 10\, R_{b0} \exp(-9,81)\, Y_c^{\frac{1}{\gamma_0}}}} \qquad (2)$$

où $\gamma_y(Y_c)$ correspond à Y_c.

Dans le cas de la transformation d'Adams, la fonction des valeurs de Munsell a été supposée applicable aussi aux transformations de V_x en X_c et de V_z en Z_c. Cette supposition nous amène aux formules suivantes :

$$(3) \quad \begin{cases} V_x = 10\, X_c^{\frac{1}{\gamma_x(X_c)}} = 10\, X_c^{\frac{1}{\gamma_0 - 10\, R_{b0} \exp(-9,81)\, X_c^{\frac{1}{\gamma_0}}}} \\ V_y = 10\, Z_c^{\frac{1}{\gamma_z(Z_c)}} = 10\, Z_c^{\frac{1}{\gamma_0 - 10\, R_{b0} \exp(-9,81)\, Z_c^{\frac{1}{\gamma_0}}}} \end{cases}$$

où $\gamma_x(X_c)$ correspond à X_c et $\gamma_z(Z_c)$ à Z_c.

Comme les équations (2) et (3) le montrent, la forme des exposants est la même pour les trois transformations.

Les différences $(V_x - V_y)$ et $(V_z - V_y)$ peuvent être exprimées comme suit

$$(4) \quad \begin{cases} V_x - V_y = 10 \left[X_c^{\frac{1}{\gamma_x(X_c)}} - Y_c^{\frac{1}{\gamma_y(Y_c)}} \right] \\ V_z - V_y = 10 \left[Z_c^{\frac{1}{\gamma_z(Z_c)}} - Y_c^{\frac{1}{\gamma_y(Y_c)}} \right] \end{cases}$$

Ainsi que dans le cas du diagramme de chromance d'Adams, le facteur de l'échelle est de 2,5.

3. *La fonction exponentielle pour l'échelle uniforme de chromaticité.* — Supposant que l'échelle uniforme de chromaticité soit rigoureusement correcte quand $(Z_c^{1/\gamma_z(Z_c)} - Y_c^{1/\gamma_y(Y_c)})$ coïncide avec l'ordonnée et $(X_c^{1/\gamma_x(X_c)} - Y_c^{1/\gamma_y(Y_c)})$ avec l'abscisse sur les coordonnées orthogonales, le lieu donné par l'équation

$$(5) \quad \frac{Z_c^{\frac{1}{\gamma_z(Z_c)}} - Y_c^{\frac{1}{\gamma_y(Y_c)}}}{X_c^{\frac{1}{\gamma_x(X_c)}} - Y_c^{\frac{1}{\gamma_y(Y_c)}}} = \text{const.} = p$$

devrait représenter le lieu de la tonalité constante des couleurs de Munsell, et

de même celui donné par

$$(6)\qquad \left[X_c^{\frac{1}{\gamma_x(X_c)}} - Y_c^{\frac{1}{\gamma_y(Y_c)}}\right]^2 + \left(\frac{1}{2,5}\right)^2 \left[Z_c^{\frac{1}{\gamma_z(Z_c)}} - Y_c^{\frac{1}{\gamma_y(Y_c)}}\right]^2 = \text{const.} = l$$

le lieu de la saturation constante.

Le diagramme de chromance d'Adams s'obtient en posant la relation

$$(7)\qquad \gamma_x(X_c) = \gamma_y(Y_c) = \gamma_z(Z_c) = l = \text{const.}$$

tandis qu'avec

$$(8)\qquad \begin{cases} (a) & \gamma_x(X_c) = \gamma_0 - 10\,R_{b_0}\exp(-9,81)X_c^{\frac{1}{\gamma_0}}, \\ (b) & \gamma_y(Y_c) = \gamma_0 - 10\,R_{b_0}\exp(-9,81)Y_c^{\frac{1}{\gamma_0}}, \\ (c) & \gamma_z(Z_c) = \gamma_0 - 10\,R_{b_0}\exp(-9,81)Z_c^{\frac{1}{\gamma_0}}, \end{cases}$$

on trouve l'échelle de chromaticité du même auteur. Or notre échelle uniforme idéale de chromaticité est obtenue de même pour $\gamma_x(X_c)$ et $\gamma_z(Z_c)$ en tenant compte des hypothèses suivantes :

1° $\gamma_y(Y_c)$ pour toutes les couleurs est déterminé par (8 *b*);

2° les coefficients *p* et *l* dans l'échelle uniforme idéale de chromaticité sont les mêmes que pour le diagramme de chromance.

Les courbes ainsi dessinées qui donnent les relations entre $\gamma_x(X_c)$ ou $\gamma_z(Z_c)$ et la tonalité pour des valeurs différentes de saturation indiquent l'existence de relations très complexes entre ces valeurs, bien que $\gamma_y(Y_c)$ en reste indépendant.

4. *Conclusion.* — Ayant prouvé que sur le diagramme de chromance la longueur d'onde dominante est la même pour tous les points situés sur une ligne droite passant l'origine et que cette longueur d'onde est indépendante de la luminance, nous avons obtenu l'échelle uniforme idéale de chromaticité (que nous proposons d'appeler « l'espace γ ») où les trois composantes physiques de la couleur, c'est-à-dire longueur d'onde dominante, luminance et pureté, sont tous liés avec γ.

Par ailleurs, cette théorie nous a fourni un nouvel outil pour mesurer l'harmonie des couleurs, sous la forme d'un disque comportant 12 couleurs disposées uniformément sur la périphérie selon les relations établies ci-dessus, et qui se prête très commodément à des analyses de peintures et aux dessins artistiques.

(*) Séance du 9 juillet 1956.

(1) RAMEAU, *Traité de l'Harmonie*, 1722.

(2) E. Q. ADAMS, *J. Opt. Soc. Amer.*, 32, 1942, p. 168.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Réalisation de monocristaux de lithium.*
Note (*) de M. **Georges Champier**, transmise par M. Georges Chaudron.

Le lithium utilisé a été analysé au spectrographe de flamme et nous avons constaté que les principales impuretés étaient du sodium à raison de 0,2 % et du potassium à raison de 0,01 %.

Toutes les opérations de fusion, de mise en moule et de traitement thermique sont faites en atmosphère d'argon desséché et débarrassé des traces d'oxygène et d'azote par passage sur des rapures de calcium chauffées à 400° C.

La couche d'oxyde et de nitrure est enlevée par voie mécanique. Le métal est ensuite mis sous presse à la température ordinaire pour obtenir des plaquettes de 3 mm d'épaisseur dans lesquelles les échantillons sont découpés. La forme et les dimensions de ces échantillons sont représentées à la figure 1. Leur largeur est égale à 3 cm, leur hauteur à 6 cm.

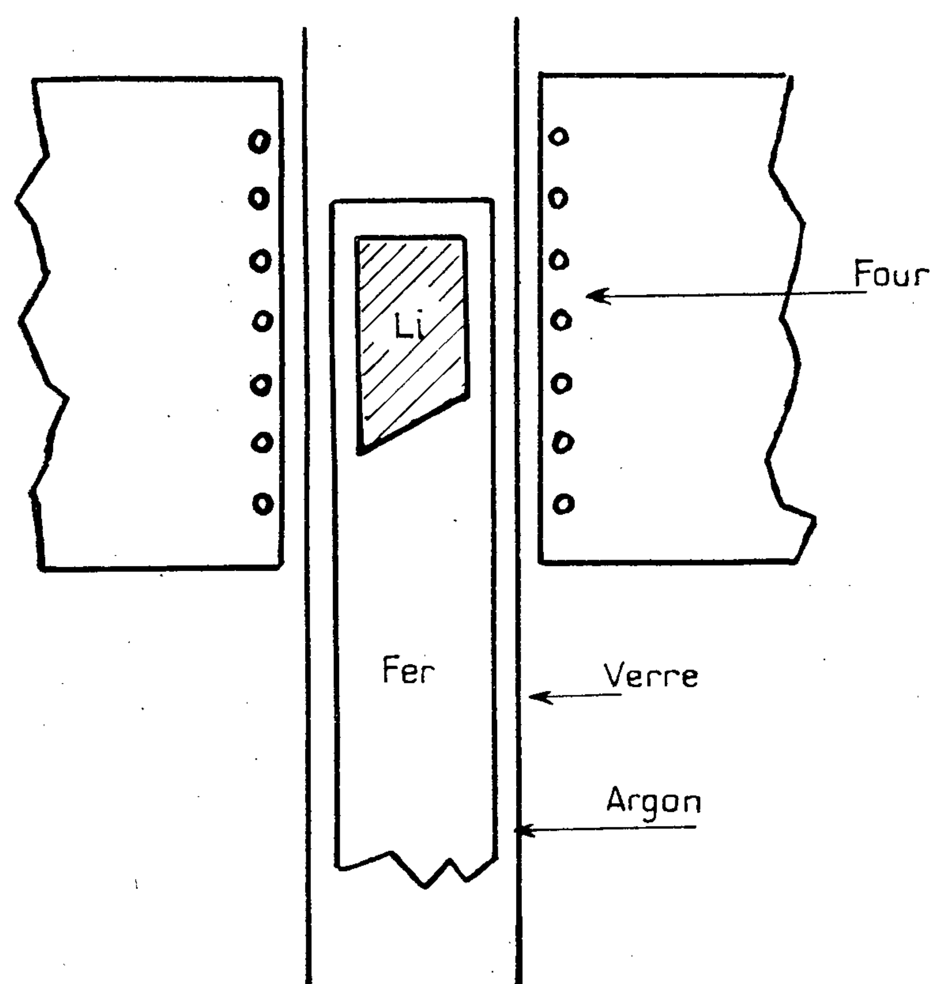


Fig. 1.

Ces échantillons sont alors placés dans un moule en fer nickelé de 3 mm d'épaisseur. Le lithium y est maintenu par des faces de verre et des feuilles de nickel.

Le tout est enfin disposé verticalement dans un four de façon que la plus grande partie du moule soit à l'extérieur de la partie chauffante;

on réalise ainsi un gradient de température le long de la lame de fer. L'échantillon est amené à une température supérieure de 10° environ, à la température de fusion.

La variation du gradient se fait ensuite non par déplacement du moule mais par diminution progressive de la température du four à la vitesse de 2° à l'heure. Le ou les germes ayant pris naissance à la pointe se développent suivant le gradient de température établi le long du moule.

L'opération dure 5 h environ et se poursuit par un recuit de quelques heures.

L'examen des échantillons traités se fait, soit au moyen des figures de corrosion, soit par clichés de Laue.

Pour les figures de corrosion, on utilise deux liquides d'attaque; le premier est constitué par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide acétique, le deuxième par un mélange de glycol éthylénique et d'alcool butylique secondaire. L'échantillon est plongé dans le réactif acide et avant que la réaction ne devienne trop violente on le plonge dans le réactif alcoolique. La réaction est alors très ralentie et au bout d'une dizaine de secondes, on voit apparaître les figures de corrosion. Cette technique permet d'obtenir des figures de corrosion qui sont encore visibles après une vingtaine de minutes et qu'on peut photographier en lumière polarisée.

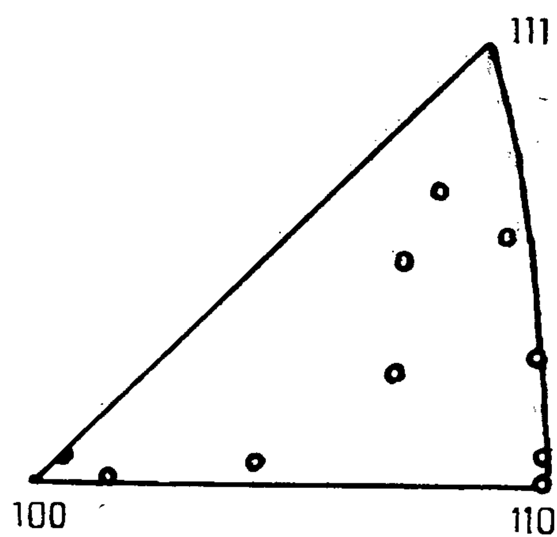


Fig. 2.

Pour l'examen par cliché de Laue, l'utilisation d'un collimateur fin et des pointés nombreux constituent une méthode sûre; elle a l'inconvénient d'être longue. Pour une étude préliminaire, on lui a préféré des méthodes moins précises mais plus rapides. Avec un collimateur dont le diamètre du trou est de l'ordre de 2 mm, le temps de pose est réduit de façon appréciable et la zone explorée est plus grande. Un déplacement continu de l'échantillon et du film fait correspondre à chaque zone monocristalline une traînée parallèle au déplacement sur le cliché.

Les monocristaux obtenus ont des surfaces de plusieurs centimètres carrés. Il semble difficile d'obtenir un échantillon qui soit entièrement

monocristallin car il est pratiquement impossible d'éviter des poussières d'oxyde ou de nitrure qui sont à l'origine de germes de cristallisation parasites. On a représenté sur la figure 2 l'orientation de la normale à ces échantillons dans le triangle standard. Pour plusieurs d'entre eux la normale est dans un plan de symétrie du réseau.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

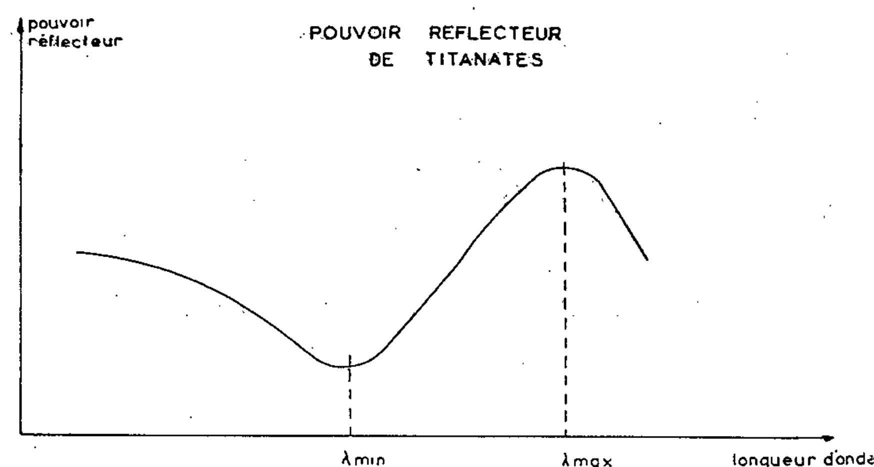
(1) P. W. Bridgmann, *Proc. Amer. Acad. Arts and Sciences*, **60**, 1925, p. 305.

(2) E. N. Andrade et L. C. Tsein, *Proc. Roy. Soc.*, **63**, 1937, p. 1.

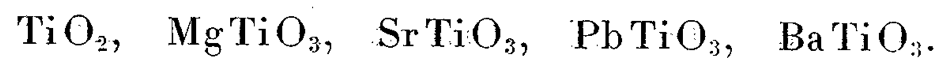
(3) J. S. Bowles, *J. metals-metals Trans.*, **191**, 1951, p. 44.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Spectres de réflexion infrarouge de quelques titanates.* Note (*) de MM. **Pierre Turlier, Lucien Eyraud** et **Charles Eyraud**, transmise par M. Louis Néel.

Différents auteurs (1), (2), (3) ont étudié les spectres d'absorption infrarouge du titanate de baryum par la méthode des poudres et par transmission à travers un cristal unique. Ils signalent une faible bande vers 8 μ et une discontinuité (« cut off ») vers 11,2 μ. Les résultats ne sont en général pas concordants d'un auteur à l'autre. Il est cependant certain que la diffusion marque un phénomène d'absorption entre 10 et 15 μ. Mais contrairement à ce que prévoyait E. T. Jaynes (4), aucune bande importante n'a été nettement mise en évidence entre 1 et 15 μ.



Nous avons étudié le spectre de réflexion infrarouge de céramiques obtenues par frittage à haute température (5), des composés suivants :



TiO_2, $MgTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, $BaTiO_3$.

Notre but était d'obtenir les fréquences d'absorption infrarouge de l'ensemble octaèdre d'oxygène-ion titane présent dans tous ces composés. En effet, ce groupement paraît une condition nécessaire, mais non suffisante à l'apparition de ferroélectricité dans les titanates. Or, tous ces

composés, qui possèdent le même groupement, présentent une forte bande de réflexion ayant la forme indiquée par la courbe.

Composé.	λ max (μ).	λ min (μ).
TiO_2	12,25	11,15
$MgTiO_3$	12,35	11,35
$SrTiO_3$	12,70	11,6
$PbTiO_3$	12,95	12,45
$BaTiO_3$	13,80	12,85

Il paraît évident que ces fréquences de résonance voisines et présentes dans tous ces composés, sont liées au titane. Il est probable qu'elles caractérisent le groupement titane-oxygène, de même qu'une bande de réflexion à 7 μ indique un groupement CO_3^{--} (6). Il est possible qu'elles correspondent à la bande d'absorption prévue par Jaynes dans sa théorie électronique de $BaTiO_3$; cependant, nous noterons que cette bande n'est pas liée à la ferroélectricité puisqu'on la retrouve dans le rutile et le titanate de magnésium. D'autre part, une élévation de température jusqu'à 400° C sur $BaTiO_3$ élève légèrement la longueur d'onde et aplatit légèrement la bande de réflexion, mais sans discontinuité au point de Curie à 120° C.

Il paraît intéressant de signaler, en outre, que la longueur d'onde de résonance croît avec le rayon ionique des cations Mg^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}.

(*) Séance du 6 août 1956.

(1) R. T. Mara, G. B. B. M. Sutherland et H. V. Eyrell, *Phys. Rev.*, **96**, n° **3**, nov. 1954, p. 801-802.

(2) S. B. Levin, N. J. Field, F. M. Plock et I. Merker, *Journal of the Optical Soc. Amer.*, **45**, n° **9**, sept. 1955, p. 737-739.

(3) T. Jay et M. I. T. Last, *Bull. Amer. Phys. Soc.* série **2**, **1**, juin 1956, n° 5.

(4) *Ferroelectricity*, Princeton University Press, Princeton, 1953, p. 69.

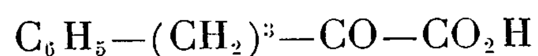
(5) L. Eyraud, *Thèse*, Lyon, 1956.

(6) Lecomte, *Le rayonnement infrarouge*, **2**, Gauthier-Villars, p. 539.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses et propriétés de l'acide δ-phényl α-cétovalérianique (phénoéthylpyruvique) et de son dérivé p. méthylé.* Note (*) de M. **George Habib Labib**, transmise par M. Marcel Delépine.

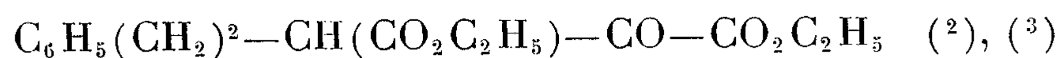
Étude de l'hydrolyse de l'ester phénoéthyloxalacétique, conditions d'obtention de l'acide phénoéthylpyruvique et du produit de cyclisation, l'acide Δ¹ dihydro-3.4 naphtoïque-1 ; étude comparative sur l'ester *p.* méthylé correspondant.

I. L'acide δ-phényl α-cétovalérianique (phénoéthylpyruvique)



$$C_6H_5-(CH_2)_3-CO-CO_2H$$

a déjà été obtenu (1) : pour y accéder nous avons suivi avec certaines modifications la même méthode basée sur le principe de Wislicenus. Nous avons donc effectué la préparation de l'ester phénoéthyloxalacétique



$$C_6H_5(CH_2)^2-CH(CO_2C_2H_5)-CO-CO_2C_2H_5 \quad (^2), (^3)$$

pour aboutir par hydrolyse et décarboxylation à l'acide α-cétonique. L'ester phénoéthyloxalacétique a été obtenu par condensation du γ-phénylbutyrate d'éthyle avec l'oxalate d'éthyle en milieu toluénique en présence d'éthylate de potassium, le milieu porté quelques minutes à l'ébullition est abandonné 24 h à la température du laboratoire. Après acidification par l'acide chlorhydrique dilué, séparation du toluène, lavage et déshydratation par du sulfate de sodium anhydre, le solvant est distillé sous vide. Le résidu est constitué par un mélange d'ester phénoéthyloxalacétique et de γ-phénylbutyrate d'éthyle dont nous avons séparé le premier, indistillable, en utilisant un procédé signalé antérieurement pour d'autres esters oxalacétiques β substitués aromatiques (4) et aliphatiques (5). Le principe repose sur la propriété que possèdent ces esters cétoniques de se combiner avec les métaux comme le cuivre, le nickel, ainsi du reste que Wislicenus l'avait déjà mentionné, en donnant dans certaines conditions des composés insolubles.

A la suite de multiples essais nous avons pu isoler du mélange d'esters, le phénoéthyloxalacétate d'éthyle sous forme de combinaison cuivrique en opérant en phase hydroalcoolique avec l'acétate de cuivre. Le composé cuivrique de coloration verte est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool éthylique et dans le chloroforme F déc. 149° ; par action de ClH concentré l'ester est libéré et isolé dans l'éther. On obtient ainsi avec un rendement de 35 % par rapport au mélange d'esters le phénoéthyloxalacétate d'éthyle pur, liquide sirupeux ; P. M. déterminé acidimétriquement 296,4 (théorie pour $C_{16}H_{20}O_5$: 292). Sa solution alcoolique donne une intense coloration rouge avec le chlorure ferrique.

Nous inspirant de la méthode indiquée dans le cas des esters benzyl- (6) et anisyl- (4) oxalacétiques nous avons soumis l'ester phénoéthyloxalacétique à l'action hydrolysante d'un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique concentré (35 % environ) à 100° pendant 4 h, nous avons obtenu après élimination de l'acide acétique dans le vide et par un traitement approprié un produit qui a cristallisé lentement, il a été purifié dans le benzène bouillant. On a ainsi isolé avec un rendement de 42 % l'acide phénoéthylpyruvique cristallisant avec $1\,H_2O$, F 62°, P. M. par acidimétrie 208, 213

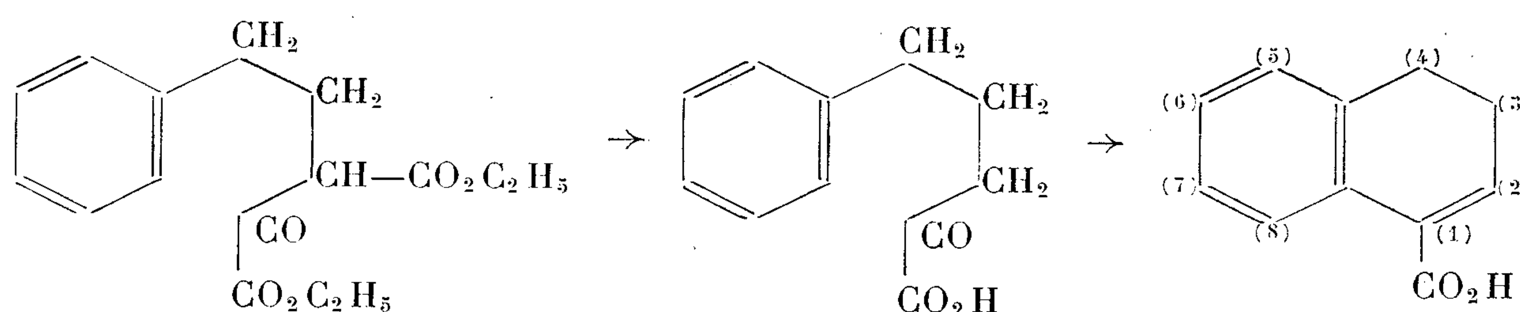
$$(\text{théorie pour } C_{11}H_{12}O_3 + H_2O = 210);$$

il donne en solution hydroalcoolique une intense coloration violet mauve avec $FeCl_3$, en milieu bicarbonaté il ne réduit pas une solution de permanganate de potassium à 1 %. Par cristallisation dans l'hexane nous avons obtenu l'acide anhydre, P. M. acid. 193,7 (théorie pour $C_{11}H_{12}O_3$: 192), F 65°; L. F. Fieser

et H. L. Holmes indiquent F 68°-69°,5 ([1]) pour le composé obtenu également à partir de l'ester phénoéthyloxalacétique. Oxime (benzène + éther de pétrole) F 151°, semicarbazone (+ H_2O) (alcool dilué) F 182°.

L'évaporation du benzène séparé des cristaux de l'acide α cétonique donne un résidu qui a été repris par l'acide acétique à 20 % à chaud, par refroidissement on obtient un composé acide, réduisant le permanganate de potassium en milieu bicarbonaté F 121°, P. M. acid. 174,1 correspond à celui de l'acide Δ^1 dihydro-3.4 naphtoïque-1 ([7]) (théorie pour $C_{11}H_{10}O_2$: 174) (Rdt 19 %).

Le schéma réactionnel peut s'interpréter ainsi :



L'ester phénoéthyloxalacétique hydrolysé, décarboxylé donne l'acide α cétonique attendu, en même temps il y a une réaction de cyclisation donnant naissance à l'acide Δ^1 dihydro-3.4 naphtoïque-1.

Nous avons constaté que soumis à l'action d'un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique concentré à 100° pendant 5 h, l'acide α cétonique conduit au dérivé naphtoïque avec un rendement de 45 %.

L. F. Fieser et H. L. Holmes ([1]) signalent avoir obtenu la même transformation par hydrolyse sulfurique de l'ester éthylique de l'acide α cétonique.

L'étude des conditions d'hydrolyse de l'ester phénoéthyloxalacétique nous a montré qu'en abaissant la concentration en acide minéral on favorisait la formation de l'acide α cétonique et diminuait celle de l'acide naphtoïque.

Un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique à 15 % donne à 100° au bout de 6 h l'acide α cétonique avec un rendement de 59 % et des traces d'acide naphtoïque (1,5 %).

L'hydrolyse par un mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique à 15 % à 100° pendant 6 h conduit à l'acide α cétonique avec un rendement de 50 %, nous n'avons pas isolé d'acide Δ^1 dihydro-3.4 naphtoïque.

Un essai d'hydrolyse en milieu hétérogène par l'acide sulfurique aqueux à 15 % à 100° pendant 15 h selon un procédé similaire à celui indiqué par L. F. Fieser et H. L. Holmes ([1]) qui leur a permis d'obtenir l'acide α cétonique, nous a donné un produit huileux incristallisable, l'addition ultérieure au mélange d'acide acétique et un nouveau chauffage de 5 h nous a permis d'obtenir seulement l'acide α cétonique avec un rendement de 16 %.

II. Nous avons préparé d'une façon identique l'ester *p*.méthylphénoéthyloxalacétique en remplaçant le γ phénylbutyrate d'éthyle par son dérivé *p*.méthylé; ce composé a été obtenu antérieurement ([8]). Nous avons séparé cet ester à l'état de combinaison cuivrique brun verdâtre, insoluble dans l'eau, soluble

dans l'alcool éthylique et le chloroforme F déc. : 160°; par décomposition par ClH concentré on obtient avec un rendement de 40 % par rapport au mélange d'esters le *p*.méthylphénoéthyloxalacétate d'éthyle pur; P. M. acid. 305,9 (théorie pour $C_{17}H_{22}O_5$: 306), il donne en solution alcoolique une très forte coloration rouge avec $FeCl_3$. Un essai avec l'acétate de nickel en milieu hydroalcoolique a donné une combinaison jaune F déc. : 108°, Rdt. inférieur.

L'hydrolyse de l'ester montre que comparativement au dérivé précédent la cyclisation est beaucoup plus rapide et conduit à l'acide méthyl-7 Δ^1-dihydro-3.4 naphtoïque-1, résultats en accord avec ceux donnés par la littérature ([8]), cependant nous avons réussi à obtenir l'acide *p*.méthylphénoéthylpyruvique qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été isolé.

L'ester *p*.méthylphénoéthyloxalacétique traité à 100° pendant 2 h par un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique à 35 % conduit avec un rendement de 30 % à l'acide méthyl-7 Δ^1-dihydro-3.4 naphtoïque-1 F 155° (benzène), P. M. acid. 186,4 (théorie pour $C_{12}H_{12}O_2$: 188); avec un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique à 5 % à 100° pendant 3 h 30 mn nous avons obtenu avec un rendement de 33 % l'acide α-cétonique F 55-56° (benzène), P. M. acid. 205,6 (théorie pour $C_{12}H_{14}O_3$: 206), il donne une intense coloration violet mauve avec $FeCl_3$ en milieu hydroalcoolique; oxime (alcool dilué) F 163°; semicarbazone (alcool dilué) F 186-187°.

Sous l'action d'un mélange d'acide acétique et de ClH à 35 % à 100° pendant 2 h 30 mn l'acide α-cétonique se transforme en acide méthyl-7 Δ^1-dihydro-3.4 naphtoïque-1 avec un rendement de 70 %.

(*) Séance du 6 août 1956.

([1]) *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2319.
([2]) Von Auwers et Möller, *J. prakt. Chem.*, (2), **109**, 1925, p. 137.
([3]) L. F. Fieser et E. B. Hershberg, *Am. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1851.
([4]) P. Cordier et M[lle] R. Vedrine, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1042.
([5]) J. Schreiber, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2536.
([6]) P. Cordier, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 848.
([7]) V. Baeyer et Shoder, *Ann. der Chem.*, **266**, 1891, p. 176.
([8]) Fawzi Ghali Baddar et F. L. Warren, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 944-948.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La basicité des amines aliphatiques ω-bromées. Une exception à la règle empirique de Mac Innes.* Note de M[me] **Gisèle Girault** et M. **Paul Rumpf**, transmise par M. Louis Hackspill.

Les constantes d'ionisation d'acides ou d'amines à chaîne normale dont l'extrémité porte un groupement polaire, peuvent généralement être exprimées par la relation linéaire empirique de Mac Innes, $pK_H = pK_\infty - a/n$. Les pK_H des amines ω-bromées ayant deux à six carbones, n'obéissent pas à une telle relation, probablement par suite du rapprochement des deux extrémités de la chaîne et de leur grande tendance à la cyclisation.

Mac Innes a montré que l'influence acidifiante d'un substituant OH ou Cl sur la force d'une fonction acide décroissait régulièrement en fonction de la distance entre la fonction ionisable et le substituant polaire, et pouvait être représentée par une relation empirique du type $pK_H = pK_\infty - a/n$, n étant le nombre d'atomes de carbone intercalaires, a étant déterminé par la pente de la droite obtenue et pK_∞ étant le pK_H pour $n = \infty$ ([1]). Des relations du même type ont été proposées ultérieurement, par divers auteurs, pour les amino-acides carboxyliques ([2]) ou phosphoniques ([3]), et les amines aliphatiques sulfonées ([4]); enfin, nous avons également proposé une relation à peu près analogue pour les amines phénylées en bout de chaîne ([5]).

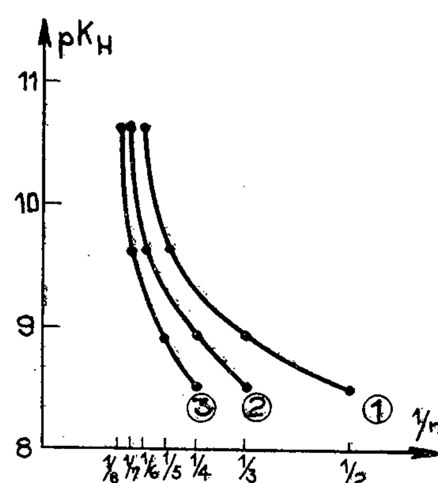
Nous avons donc pensé qu'il était possible d'exprimer ainsi les basicités des n-alcoylamines ω-bromées. Nous avons préparé cette série d'amines depuis deux jusqu'à six carbones sous forme de bromhydrates, les amines libres se cyclisant trop rapidement; l'étude cinétique de cette réaction, effectuée par Freundlich et coll. ([6]), montre d'ailleurs que la vitesse de cyclisation est très variable selon les composés. Il est donc nécessaire d'opérer très rapidement pour mesurer le pK_H, et il faut faire la lecture aussitôt après addition de potasse au bromhydrate, car le potentiel baisse par suite de la formation de bromhydrate de polyméthylèneimine à partir d'amine bromée. Il est cependant possible d'obtenir une courbe de titrage complète tout à fait cohérente et thermodynamique, mais au lieu de prendre un même échantillon auquel on ajoute de plus en plus de potasse, il faut prendre plusieurs échantillons identiques auxquels on ajoute des quantités croissantes du réactif. Seule, la δ-bromobutylamine se décompose tellement vite que la mesure ne peut être assez rapide et il faut, pour chaque échantillon, faire une lecture en fonction du temps, pendant quatre à cinq minutes, et extrapoler au temps zéro ; les résultats sont reproductibles sur une même série d'échantillons, mais ce composé n'ayant pu être purifié de façon satisfaisante, le pK_H trouvé varie d'une série d'échantillons à l'autre et pour cette raison, la série des basicités reste incomplète.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un potentio-pH-mètre, avec une électrode en verre, en solution N/100. Voici les résultats obtenus :

Bromhydrate de	t°.	pK_H.	Vitesse de cyclisation (*).	pK_H trouvé dans la littérature.
β-brom éthylamine......	24	8,49	72	7,48 ([6]), 7,70 ([7])
γ-bromopropylamine....	21	8,93	1	–
δ-bromobutylamine.....	21	9,3 à 10,1 suivant l'échantillon	∼ 60 000	–
ε-bromamylamine.......	21	9,62	1 000	–
ζ-bromhexylamine......	21	10,60	2	–

(*) D'après Freundlich et Krœpelin ([6]), mais en prenant la constante de vitesse de la bromopropylamine comme unité.

En traçant la courbe donnant les pK_H en fonction de l'inverse du nombre de groupements CH_2, on voit que les points ne se placent pas du tout sur une droite. On n'obtient pas non plus une droite en ajoutant une unité pour la distance C—N, ni même en comptant aussi la distance C—Br.



(1) n = nombre de CH_2.

(2) n » » CH_2 + 1 (C—N).

(3) n » » CH_2 + 2 (C—N et C—Br).

On peut donc dire, malgré l'incertitude concernant le terme moyen, que ces composés n'obéissent pas à la relation empirique de Mac Innes.

Remarquons que, pour le terme à six carbones, on observe une valeur particulièrement élevée ; il semblerait donc que le brome n'ait plus aucune action, puisque l'on atteint la valeur moyenne des pK_H d'amines aliphatiques ([5]). Cela semble indiquer que, dans ce cas, le brome agit seulement à travers la chaîne, par effet inductif : il n'y a plus ce rapprochement rapide qui permettrait au brome d'exercer son influence directement à travers l'espace restreint compris entre les deux extrémités de la chaîne et qui expliquerait les valeurs relativement basses trouvées pour les termes intermédiaires. En effet, dans toute cette série, c'est la bromhexylamine qui se cyclise le plus lentement, si l'on excepte la bromopropylamine, comme le montre le tableau. Mais dans le cas de la chaîne propyle, l'effet inductif est beaucoup moins amorti qu'à travers la chaîne hexyle. Pour les deux termes intermédiaires, l'amortissement de l'effet inductif est largement compensé par une grande probabilité de rapprochement des extrémités de la chaîne.

Préparation des composés étudiés. Bromhydrates de β-brométhyl- et γ-bromopropylamine. — Ces composés ont été préparés par la méthode classique de Gabriel au phtalimide, selon le mode opératoire indiqué par A. Müller et P. Krauss ([8]) pour des produits analogues.

Bromhydrate de δ-bromobutylamine. — 1° Ce composé a d'abord été préparé par la méthode précédente, mais il a été impossible de le recristalliser, malgré l'emploi de très nombreux mélanges binaires ou tertiaires des solvants les plus divers et malgré des essais de précipitation par refroidissement plus ou moins

intense; le produit précipite toujours en une huile qui se prend en pâte visqueuse au dessiccateur.

2° On prépare le cyano-3 phénoxy-1 propane (9), puis on hydrogène sur nickel Raney, à chaud, sous pression, et on hydrolyse par l'acide bromhydrique. Bien qu'une purification par cristallisation ait été décrite dans la littérature (10), le produit est resté en surfusion comme précédemment.

3° Un essai de purification par chromatographie sur alumine n'a pas donné de meilleurs résultats.

Bromhydrate de ε-bromamylamine. — Cette amine a finalement été préparée, sans difficultés, par la méthode de Gabriel, car un essai de préparation de N-benzoyl ε-bromamylamine par bromuration directe de la benzoylpipéridine à l'aide de pentabromure de phosphore n'a donné que du dibromopentane.

Bromhydrate de ζ-bromhexylamine. — N'ayant pu obtenir le phtalimido-1 amino-6 hexane directement à partir d'hexaméthylènediamine, nous avons transformé cette dernière en dibromure et employé de nouveau la méthode de Gabriel. Le produit final, resté pâteux, a été purifié par chromatographie sur alumine; l'emploi d'alumine comme adsorbant n'a pas altéré le produit comme l'a montré l'analyse.

Sauf dans le cas du bromhydrate de δ-bromobutylamine, tous les points de fusion concordent avec ceux de la littérature.

(1) D. A. Mac Innes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2587.
(2) J. T. Edsall et M. H. Blanchard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2337-2353.
(3) V. Chavane, *Ann. Chim.*, [12], 4, 1949, p. 352-392.
(4) P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 5, 1938, p. 871-888.
(5) G. Girault-Vexlearschi, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 589-606.
(6) *Voir, en particulier*, H. Freundlich et H. Kroepelin, *Z. Phys. Chem.*, 122, 1926, p. 39-48.
(7) H. Freundlich et W. Neumann, *Z. Phys. Chem.*, 87, 1914, p. 69-86
(8) *Monatsh.*, 61, 1932, p. 221-228.
(9) J. Lohmann, *Ber.*, 24, 1891, p. 2640.
(10) R. F. Brown et N. M. Van Gulick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1080.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur la transformation du nickel cubique en nickel hexagonal.* Note de M. **Jean-Jacques Trillat**, Mme **Léa Tertian** et M. **Nobuzo Terao**, présentée par M. Louis de Broglie.

En bombardant un film mince de nickel cubique par des ions d'une énergie de l'ordre de 12 kV, on observe sa rapide transformation en nickel hexagonal. Ce dernier, chauffé dans le vide, redonne la forme habituelle cubique du métal. La diffraction électronique permet de suivre la cinétique complète de ces transformations, ainsi que les phénomènes d'oxydation sous pression réduite.

Quelques auteurs ont déjà signalé l'existence d'une variété hexagonale du

nickel qui apparaît lors de la pulvérisation cathodique ([1]). Cette variété a été préparée aussi par Le Clerc et Michel ([2]) en laissant séjourner longuement, en atmosphère d'oxyde de carbone, du nickel cubique obtenu par réduction de l'oxyde NiO; après quelques jours de recuit à 170°, le nickel prend la forme hexagonale et n'est plus ferromagnétique.

En étudiant par diffraction électronique des films minces de nickel obtenus par évaporation thermique sous vide élevé et dont la structure est cubique à faces centrées, nous avons constaté qu'un bombardement ionique ménagé les transformait très rapidement en une variété hexagonale. En utilisant des ions formés à partir de l'air, la transformation s'effectue facilement si la tension

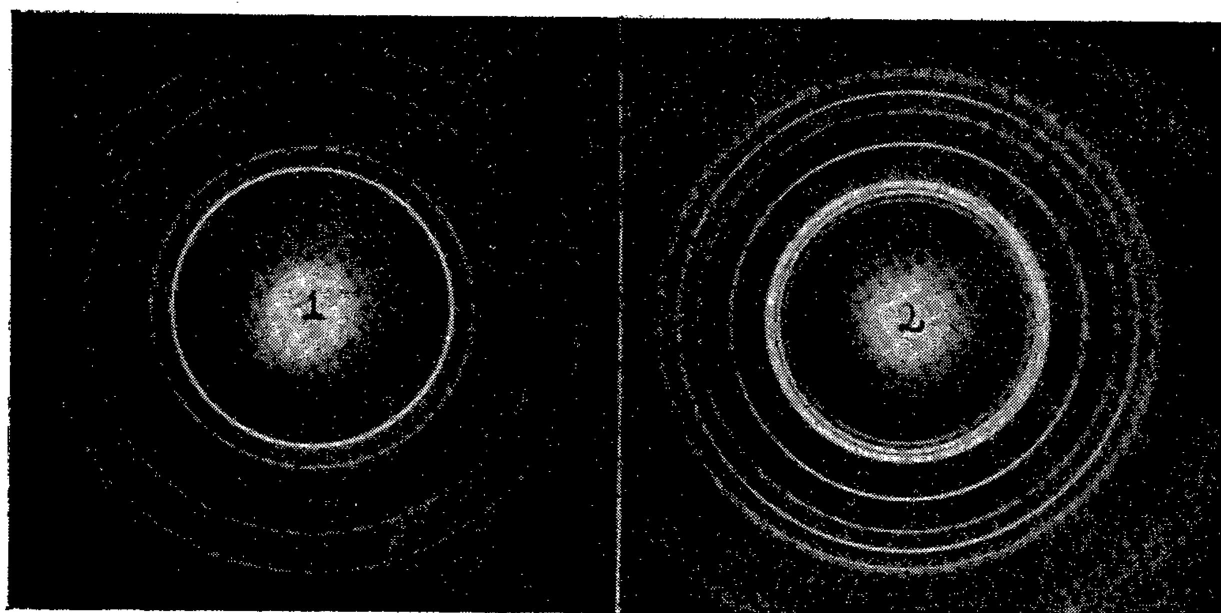


Fig. 1. — Nickel cubique c. c .f. Fig. 2. — Nickel hexagonal.

d'accélération des ions est de l'ordre de 10 à 12 kV; pour des énergies plus grandes, la transformation est masquée par l'apparition d'oxyde NiO. Les figures 1 et 2 montrent les diagrammes électroniques de la forme cubique habituelle (*fig.* 1 : avant bombardement ionique) et de la forme hexagonale (*fig.* 2 : après bombardement); cette dernière correspond à une maille hexagonale compacte, avec

$$a = 2,66 \text{ Å}, \qquad c = 4,32 \text{ Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1,63,$$

en parfait accord avec les résultats de Le Clerc et Michel obtenus par Rayons X.

La transformation Ni (c. f. c.) → Ni (hex.) est localisée dans les régions soumises au bombardement ionique; elle s'accompagne parfois d'une légère oxydation en NiO.

Toute la cinétique de la transformation peut être observée en opérant dans le corps même du diffractographe électronique; l'apparition du nickel hexagonal est progressive et est décelée dans tous ses détails par la méthode d'enregistrement continu ([3]). Il est à remarquer que le bombardement ionique correspond à un processus de pulvérisation cathodique, ce qui confirme les observations antérieures ([1]).

Nous avons étudié le comportement de films de nickel hexagonal lorsqu'on les chauffe progressivement dans le diffractographe électronique, sous un vide de 10^{-3} mm Hg. On observe alors la transformation inverse, c'est-à-dire la formation de nickel cubique, constatée également à partir de 250° par Le Clerc et Michel au moyen de l'analyse thermomagnétique. Dans nos expériences, où la vitesse de montée en température était élevée (20° par minute), le nickel cubique commence à être visible sur les diagrammes seulement à partir de 450°, alors qu'en réalité une brusque augmentation d'aimantation apparaît dès 250°; cette différence provient sans doute du processus expérimental très différent dans les deux cas.

En continuant le chauffage, le nickel cubique formé à partir du nickel hexagonal s'oxyde à son tour en oxyde cubique NiO. Par refroidissement lent, en arrêtant le chauffage avant l'apparition de l'oxyde, la forme cubique reste stable et subsiste seule à l'ambiante. Le cycle de transformations

Ni cubique + bombardement ionique → Ni hex. → chauffage → Ni cubique, etc.

peut être ensuite recommencé. Ici encore, il est possible de procéder à des enregistrements continus qui fournissent tous les détails des phénomènes.

(1) Thomson, *Nature*, 123, 1929, p. 912; Bredig et Bergkampf, *Z. Phys. Chem.* (Jubilé Bodenstein), 1931, p. 172; Finch, Wilman et Yang, *Disc. Faraday Soc.*, 43 A, 1947, p. 144.
(2) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1583.
(3) J. J. Trillat et N. Takahashi, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 790; *Acta Crystal.*, 7, 1954, p. 15.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la pénétration du rayonnement ultraviolet dans les eaux côtières de Bretagne.* Note de Mlle **Jacqueline Lenoble**, présentée par M. Jean Cabannes.

Des valeurs du coefficient d'extinction du rayonnement ultraviolet dans la mer sont données pour Dinard, Roscoff et Concarneau; elles sont de quatre à sept fois plus grandes que les valeurs de Monaco, mais la variation spectrale est sensiblement la même; la proportion du rayonnement diffusé horizontalement et de bas en haut est du même ordre qu'à Monaco.

Des mesures de la pénétration du rayonnement ultraviolet naturel dans les eaux côtières de Bretagne ont été faites par spectrophotométrie photographique (1), (2) en juillet 1956 à Concarneau et à Roscoff, et en mai 1955 à Dinard (3). Ces mesures ont été réalisées dans diverses conditions météorologiques, au-dessus de fonds de 10 à 15 m, et ont porté sur la luminance (dans un angle faible) du rayonnement se propageant verticalement de haut en bas V, verticalement de bas en haut B et horizontalement H.

Le rayonnement transmis à la verticale V décroît sensiblement en fonc-

tion exponentielle de la profondeur, avec un coefficient d'extinction beaucoup plus élevé qu'en Méditerranée et présentant d'importantes variations locales; les valeurs de ce coefficient décimal d'extinction c (en m^{-1}) sont données pour les diverses stations de Bretagne dans le tableau I, ainsi que les moyennes obtenues à Monaco en 1953-1954 et en 1955. Il est remarquable de noter que le rapport entre les coefficients de deux stations ne varie que très faiblement dans le spectre, la variation étant à peine décelable parmi la dispersion des mesures, et du même ordre pour une station de Bretagne et une station de Méditerranée que pour deux mesures à la même station de Méditerranée.

TABLEAU I.

λ (Å).....	4 130.	4 040.	3 905.	3 780.	3 685.	3 600.	3 540.	3 440.	3 350.	3 305.	3 260.	3 215.	185.
						Concarneau.							
illet 1956...	0,24	0,24	0,29	0,30	0,33	0,39	0,40	0,48	0,57	0,53	0,52	0,74	0,89
» » ...	0,23	0,28	0,31	0,35	0,37	0,37	0,39	0,42	0,45	0,46	0,54	0,55	0,58
oy.........	0,24	0,26	0,30	0,32	0,35	0,38	0,40	0,45	0,51	0,49	0,53	0,65	0,73
						Roscoff.							
illet 1956...	0,10	0,10	0,13	0,16	0,18	0,20	0,22	0,26	0,30	0,30	0,45	0,48	0,51
» » ...	0,12	0,12	0,14	0,15	0,17	0,17	0,18	0,22	0,24	0,24	0,24	0,27	–
oy.........	0,11	0,11	0,13	0,16	0,17	0,19	0,20	0,24	0,27	0,27	0,35	0,37	–
						Dinard.							
ai 1955....	0,16	0,19	0,20	0,22	0,24	0,24	0,25	0,27	0,29	0,32	–	–	–
»	0,15	0,16	0,20	0,21	0,22	0,23	0,23	0,26	0,27	0,30	0,34	0,35	–
	0,16	0,16	0,20	0,21	0,22	0,25	0,29	0,31	0,35	0,36	–	–	–
oy.........	0,16	0,17	0,20	0,21	0,22	0,24	0,25	0,28	0,30	0,33	0,34	0,35	–
						Monaco.							
oy. 1953-54.	0,032	0,035	0,038	0,042	0,046	0,050	0,054	0,064	0,069	0,070	0,073	0,075	–
oy. 1955....	0,027	0,031	0,037	0,044	0,049	0,057	0,061	0,071	0,079	0,087	0,090	0,100	0,098

Le rayonnement diffusé horizontalement H et le rayonnement diffusé verticalement de bas en haut B diminuent également en fonction exponentielle de la profondeur, avec des coefficients d'extinction c_H et c_B sensiblement égaux entre eux et égaux au coefficient c trouvé pour le rayonnement à la verticale V; le tableau II donne, pour deux mesures, les valeurs de c_H et c_B (coefficients décimaux en m^{-1}) que l'on pourra comparer aux valeurs de c données dans le tableau I. Il semble que l'on retrouve ici, comme en Méditerranée et comme le prévoit la théorie ([2]), ([4]), l'établissement d'un état d'équilibre où la répartition spatiale de luminance est constante. On a porté également dans le tableau II, pour les deux mêmes mesures de Roscoff et de Concarneau, les rapports H/V et B/V en pour-cent; des valeurs identiques de ces rapports ont été trouvées dans certaines mesures de Monaco.

Tableau II.

λ (Å)	4130.	4040.	3905.	3780.	3685.	3600.	3540.	3440.	3350.	3305.
				Concarneau (7 juillet 1956).						
c_H	–	–	0,30	0,35	0,37	0,41	0,43	0,51	–	–
c_B	0,20	0,21	0,21	0,28	0,30	–	–	–	–	–
				Roscoff (13 juillet 1956).						
c_H	0,11	0,10	0,10	0,13	0,14	0,15	0,16	0,18	0,20	0,21
c_B	0,10	0,11	0,11	0,15	0,17	0,16	0,15	–	–	–
				Concarneau (7 juillet 1956).						
H/V	–	–	28	20	17	15	14	10	8,5	7,6
B/V	2,7	1,7	1,4	1,0	0,96	0,91	0,83	0,80	–	–
				Roscoff (13 juillet 1956).						
H/V	7,3	6,2	4,9	5,0	4,4	4,0	3,8	3,0	2,6	2,9
B/V	1,7	1,5	1,3	1,2	1,0	1,1	1,2	–	–	–

La conclusion que l'on peut tirer de ces quelques mesures semble être la suivante : les eaux troubles des côtes bretonnes absorbent beaucoup plus fortement le rayonnement ultraviolet que les eaux méditerranéennes, cette absorption étant assez variable suivant les stations; mais, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, le spectre d'absorption reste sensiblement le même pour les diverses eaux et la répartition spatiale du rayonnement diffusé, donc la proportion absorption propre/diffusion, présente moins de différences entre les diverses eaux qu'elles n'en présente d'un jour à l'autre au même point de la Méditerranée.

(1) J. Lenoble, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1407.
(2) J. Lenoble, *Ann. de Géophys.*, **12**, 1956, p. 16-31.
(3) Y. Le Grand et J. Lenoble, *Bull. Labor. Marit. de Dinard*, 1955, p. 22-23.
(4) J. Lenoble, *Rev. Opt.*, **35**, 1956, p. 1-17.

GÉNÉTIQUE. — *Analyse cytogénétique de deux amphidiploïdes* Lolium perenne L. × Festuca pratensis *Huds.* Note de M. **Sadi Essad**, présentée par M. Raoul Combes.

L'hybridation de ces deux espèces à $2n = 14$ a été réalisée expérimentalement pour la première fois par T. J. Jenkin (1) et l'étude de la méiose de l'hybride a été publiée par F. H. Peto (2). L'appariement des chromosomes est bon et la stérilité pollinique observée est attribuée à

un déséquilibre génique dû à la ségrégation des gènes de chaque espèce dans l'hybride F 1, comme c'est le cas pour *Primula kewensis* W. Wats., analysé par M. B. Upcott [3], où la différenciation structurale cryptique [G. L. Stebbins [4]] ne se révèle que chez la forme amphidiploïde. La forme diploïde, résultat du croisement *Primula floribunda* × *P. verticillata*, est stérile alors que l'état tétraploïde entraîne la fertilité. Les méioses $2n$ et $4n$ sont presque normales. La fertilité de la forme $4n$ est attribuée à l'appariement différentiel des chromosomes, ceux-ci s'accouplant à leur homologue exact [association homogénétique d'après la terminologie de C. H. Waddington [5]], d'où formation de gamètes renfermant un stock génique entièrement équilibré constitué des génomes intacts des deux espèces parentes.

L'intérêt de l'étude de l'amphidiploïde *Lolium perenne* × *Festuca pratensis* apparaît donc double :

1° Approfondissement des relations d'homologie des chromosomes des deux espèces;

2° Création d'une nouvelle espèce d'un intérêt agronomique probable en raison de l'importance fourragère des parents et de l'effet d'hétérosis rencontré chez l'hybride F 1, mais sous la condition d'une fertilité convenable et d'une stabilité génétique suffisante.

Deux hybrides F 1 (LF 15 et LF 16) ont été traités à la colchicine et ont donné naissance aux amphidiploïdes correspondants après sélection cytologique poursuivie durant l'hiver 1955-1956. Leur comportement méiotique a été étudié sur 45 et 55 cellules en métaphase I et les valeurs d'association obtenues ont été comparées à celles de leurs parents, des hybrides diploïdes initiaux et d'un *Lolium perenne* $4n$ découvert dans une population issue du parent *Lolium* de LF 15. Pour ces comparaisons, nous avons été conduit à établir une *fréquence d'association* qui est le rapport du nombre de chromosomes appariés au nombre total de chromosomes observés en métaphase I.

L'étude des fréquences d'association des hybrides $2n$ fait ressortir une réduction d'appariement sensible, quoique peu importante, avec des valeurs de 0,925 et 0,968 contre 0,998 de moyenne pour les parents.

Les fréquences moyennes des divers types d'associations par cellule pour les amphidiploïdes et leur terme de comparaison supposé autotétraploïde sont les suivantes :

	IV.	III + I.	II.	I.
LF 15 $4n$	2,07	0,89	7,24	1,69
LF 16 $4n$	2,55	0,27	7,62	1,49
L 29-5	2,95	0,05	7,89	0,20

Si l'on peut noter la fréquence supérieure d'éléments impairs chez les amphidiploïdes, il faut souligner l'analogie du comportement de ces trois plantes et l'importance des différences entre les amphidiploïdes. On peut remarquer aussi le parallélisme de variation des quatre types de figures d'associations dans chacun des individus considérés, ce qui vient renforcer l'hypothèse d'une autotétraploïdie dominante des hybrides doublés, en permettant de supposer que l'augmentation de fréquence des univalents chez le diploïde comme chez le tétraploïde résulte d'une action générale d'origine génique plutôt que de réductions locales dues à des différences structurales des chromosomes des deux espèces, car ceci aurait entraîné une augmentation de fréquence des bivalents et une réduction des tri- et tétravalents, et probablement aussi des univalents.

La fertilité pollinique des hybrides $2n$ est pratiquement nulle (1,4 % de bon pollen d'après l'analyse microscopique sur coloration à la safranine) et les étamines sont indéhiscentes alors que la fertilité pollinique moyenne des parents est de 82 %. Le pourcentage moyen de bon pollen passe chez les amphidiploïdes à près de 40 alors que l'on en compte 89 chez le *Lolium perenne* $4n$ témoin. Ces résultats sont parfaitement en accord avec l'hypothèse d'une action génique conditionnant la fertilité gamétique des hybrides et l'absence d'appariement préférentiel déduite de l'analyse méiotique dont nous avons donné ici les grandes lignes.

Si ces résultats doivent conduire à reconsidérer la position phylogénique relative de ces deux espèces [J. Clausen, D. D. Keck et W. M. Hiesey (6)], classées dans des sous-ordres différents, nommément *Secalineæ* et *Festucineæ* [G. Rouy (7)], il ne faut cependant pas conclure à une intrication génétique possible. Certains faits cytologiques et génétiques actuellement acquis mais non encore coordonnés nous amènent à concevoir qu'un isolement *génétique* complexe constitué de plusieurs barrières successives a finalement entraîné une quasi-indépendance évolutive de ces deux espèces, bien que l'homologie fonctionnelle et numérique de leurs chromosomes atteigne un degré remarquable.

(1) *J. Genet.*, 28, 1933, p. 205-264.

(2) *J. Genet.*, 28, 1933, p. 113-156.

(3) *J. Genet.*, 39, 1940, p. 79-100.

(4) *Bot. Rev.*, 11, 1945, p. 463-486.

(5) *An introduction to modern genetics*, 1939, p. 73.

(6) *Carn. Inst. Wash. Publ.*, 564, 1945, p. 67.

(7) *Flore de France*, 14, E. Deyrolle, 1913, Paris.

BIOLOGIE. — *Recherches sur les Fourmis parasites.* Plagiolepis grassei *et l'évolution des* Plagiolepis *parasites.* Note de M. **Georges Le Masne**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La Fourmi parasite *Plagiolepis xene* Stärcke présente une série de caractères remarquables, bien mis en lumière par Kutter et Stumper ([1]) : absence d'ouvrières, développement variable des ailes chez les femelles, aptérisme et gynécoïdie des mâles. Après avoir trouvé dans les Pyrénées-Orientales ([2]) cette Fourmi qui jusqu'ici n'était connue que de Hongrie, de Suisse et du Piémont, j'ai découvert dans la même région une nouvelle espèce de *Plagiolepis* parasite, qui se fait héberger, comme *Pl. xene*, par les sociétés de *Plagiolepis pygmæa* Latr. Je donnerai ailleurs ([3]) la description détaillée de cette espèce, que je nomme *Plagiolepis grassei.* Je désire attirer ici l'attention sur certains traits de sa morphologie et de la composition de ses sociétés, qui font de cette espèce une forme de transition entre *Pl. xene* et leur hôte commun, *Pl. pygmæa.*

Les femelles. — Les femelles de *Pl. pygmæa* ont une taille (3,4-4,5 mm) très supérieure à celle de leurs ouvrières (1,2-2,4 mm). Elles sont pourvues d'ailes bien développées. Les femelles de *Pl. xene* sont minuscules (1,2-1,3mm), plus petites que la plupart des ouvrières de leur hôte. Le développement de leurs ailes est variable : beaucoup n'ont que des ailes très rudimentaires, parfois réduites à des moignons infimes.

Les femelles de *Pl. grassei* sont beaucoup plus petites (2-2,4 mm) que celles de *Pl. pygmæa*, mais plus grandes que les femelles *xene*, les ouvrières *grassei* et la plupart des ouvrières *pygmæa*. Comme chez *Pl. pygmæa*, leurs ailes sont bien développées, sauf de rares anomalies individuelles, qui n'affectent que les ailes postérieures, et peuvent résulter des conditions d'élevage.

Les ouvrières. — Les ouvrières de *Pl. pygmæa* sont très nombreuses : parfois plusieurs milliers dans des sociétés qui comptent moins de dix femelles fécondes. La caste ouvrière manque complètement chez *Pl. xene* : j'ai pu le vérifier, après Kutter et Stumper, aussi bien dans la nature que par des élevages prolongés.

Pl. grassei possède des ouvrières, mais en petit nombre : quelques dizaines seulement, pour une à dix femelles fécondes. Contrairement à ce qu'on observe en général chez les Fourmis, l'apparition des ouvrières peut *suivre* celle des sexués, au lieu de la précéder. De taille un peu plus faible (1,7-1,9 mm) que les femelles *grassei*, ces ouvrières montrent une grande variabilité de forme et une tendance plus ou moins accentuée à

la gynécoïdie. Toutes possèdent des ocelles, à la différence des ouvrières *pygmæa*. Leur thorax présente un développement très inégal des sutures et des diverses pièces squelettiques qui le composent. Certaines ouvrières à thorax très complexe possèdent des rudiments d'ailes, filaments cylindriques variables en nombre et en dimension, en général asymétriquement développés. Ces *ptérergates* restent des ouvrières, bien distinctes des femelles vraies par la taille, le faible développement du gastre, et la structure du thorax, plus simple que chez les femelles.

Les mâles. — Chez les *Plagiolepis* non parasites, le mâle est beaucoup plus petit que la femelle (1,5-2 mm chez *Pl. pygmæa*). Il s'en distingue d'autre part (outre les pièces génitales externes, bien visibles) par la forme de la tête, la plus grande taille relative des yeux, la structure des antennes (12 articles, au lieu de 11 chez la femelle). Le mâle de *Pl. xene* n'a que d'infimes rudiments d'ailes; il ressemble de manière extraordinaire aux femelles désailées ou subaptères : même taille (1,2 mm), même forme, même dimension des yeux; les pièces génitales sont rejetées en position ventrale, si bien qu'en vue dorsale ces mâles ne peuvent guère être distingués des femelles que par le nombre des segments du gastre (six au lieu de cinq). Les antennes comptent tantôt 11, tantôt 12 articles. La gynécoïdie des mâles est rare chez les Fourmis ([4]), et rarement aussi accentuée que chez *Pl. xene* ([5]).

Le mâle de *Pl. grassei* est un peu plus petit (1,8-1,9 mm) que la femelle; il présente une gynécoïdie sensible, mais beaucoup moins forte que celui de *Pl. xene*; c'est ainsi que la taille des yeux (par rapport à la tête) est plus grande que chez *xene*, mais plus petite que chez *pygmæa*. Sur un seul point, la ressemblance avec les femelles semble plus grande que chez *xene* : les antennes comptent 11 articles seulement ([6]). Le développement alaire est parfois imparfait.

Par toute une série de caractères morphologiques, *Plagiolepis grassei* apparaît donc comme une forme intermédiaire entre *Pl. pygmæa* et *Pl. xene*. A l'exception d'un seul caractère (nombre des articles antennaires du mâle), il en est ainsi pour tous les traits mentionnés plus haut : taille des femelles (de plus en plus petites), présence et nombre des ouvrières (avec variabilité, gynécoïdie, réduction, puis disparition de cette caste), réduction alaire chez les femelles ou chez les mâles ([7]), dimorphisme sexuel (gynécoïdie des mâles).

Il s'agit là de faits de morphologie comparée, indépendants de toute conclusion quant à l'évolution des espèces considérées. Il me semble qu'il est possible d'aller plus loin, et de voir dans l'espèce nouvelle *un intermédiaire évolutif* entre *Plagiolepis pygmæa* et *Pl. xene*, une sorte de chaînon, qui manquait jusqu'ici, entre ces deux espèces. Bien entendu, cette

suggestion présente un caractère hypothétique; d'autre part, la série *pygmæa-grassei-xene* ne retrace sans doute pas les *étapes réelles* de la transformation de ces espèces, mais nous offre seulement *une image*, plus ou moins imparfaite, de l'évolution qui a donné naissance aux deux espèces parasites.

Cette hypothèse trouve une base solide dans le fait suivant : *Pl. xene* et *Pl. grassei* sont toutes deux apparentées à *Pl. pygmæa* plus étroitement qu'à toute autre espèce de *Plagiolepis* non parasite (au moins dans la faune méditerranéenne). Certains caractères — telle la structure des premiers articles du funicule antennaire — séparent *Pl. pygmæa* de tous les *Plagiolepis* non parasites de la région méditerranéenne; ces caractères se retrouvent inchangés chez *Pl. xene* et chez *Pl. grassei. Plagiolepis pygmæa* semble bien être *la souche commune* des deux espèces parasites.

Emery a montré en 1909 ([8]) que les Fourmis parasites dérivent de formes étroitement apparentées aux espèces qui leur servent d'hôte. Cette « règle d'Emery », mainte fois citée, est parfois présentée sous une forme trop absolue : elle souffre des exceptions; bien souvent, elle est valable à l'échelle du genre, non de l'espèce. Elle contient cependant une grande part de vérité, et contribue à donner au parasitisme social une place très particulière dans l'étude générale du parasitisme et de l'évolution des formes parasites. Or cette règle s'applique d'une manière particulièrement nette au cas des deux *Plagiolepis* parasites et de leur hôte. En outre, l'étude morphologique de ces deux espèces montre qu'elles sont parvenues, à partir de la même souche, à des étapes différentes de l'évolution liée au parasitisme social. Cette étude nous fait mieux saisir l'un des caractères de cette évolution, qui tend — ici de manière tout à fait évidente — à *réduire les différences entre les individus*, qu'il s'agisse de polymorphisme social ou même de dimorphisme sexuel.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1482; *Mitt. schweiz. ent. Ges.*, 25, 1952, p. 57-72.

([2]), ([3]) *Bull. Soc. Ent. Fr.*, 1956.

([4]) *Cf.* W. M. WHEELER, *Mosaics and other anomalies among ants*, 1937, et LE MASNE, *Ins. Soc.*, 3, p. 239-259.

([5]) *Cf.* KUTTER et STUMPER, *loc. cit.*

([6]) Toutefois le petit nombre des mâles de *Pl. grassei* obtenus jusqu'ici ne permet pas d'affirmer si ce caractère est bien constant; de même, il est impossible de juger si la réduction alaire est fréquente chez ces mâles; jusqu'ici, elle s'est montrée moins accentuée que celle qu'on observe chez les femelles *xene*.

([7]) Avec une réserve en ce qui concerne la réduction alaire chez les mâles : *cf.* note ([6]).

([8]) *Biol. Centralbl.*, 29, p. 252-262; *Rendic. Ac. Sc. Ist. Bologna*, 1908-1909, p. 36-50.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la culture* in vitro *de foie larvaire d'Amphibien : apparition du glycogène en milieu synthétique*. Note (*) de M. **André Beaumont**, transmise par M. Maurice Caullery.

Des explants de foie de Discoglosse prélevés chez des larves encore pourvues de leurs branchies externes, accumulent du glycogène en milieu synthétique glucosé.

Le foie des embryons d'Oiseaux et de Mammifères commence à accumuler du glycogène à partir d'un stade précis du développement : 7e jour chez le Poulet (1), 16e jour chez la Souris (2), 25e jour chez le Lapin (3), 50 à 55e jour chez le Cobaye (4). En outre, cette accumulation, — tout au moins en ce qui concerne les Mammifères —, paraît être déclenchée par un stimulus d'origine hypophysaire (5).

Par contre, chez les Amphibiens Anoures où les conditions de développement sont très différentes, il n'est pas possible de fixer avec une telle précision l'apparition du glycogène hépatique : des facteurs extrinsèques, surtout alimentaires, interviennent à coup sûr. Ainsi, chez le Discoglosse (6), dans certaines conditions d'élevage, l'apparition se fait normalement au stade II de A. C. Taylor et J. J. Kollros (7), mais peut être retardée jusqu'au stade VII. Inversement, l'addition de glucose à l'eau d'élevage permet une apparition précoce, par exemple dès le stade XXVII de L. Gallien (8). En outre, cette accumulation ne semble pas liée à un stimulus hormonal, comme le pensait M. Aron (9) puisqu'elle se manifeste aussi bien chez les têtards hypophysectomisés ou pancréatectomisés (6). Ces résultats prouvent, d'une part, que la cellule hépatique des Anoures est capable de stocker le glycogène bien avant le moment où il apparaît normalement, et permettent d'envisager, d'autre part, que cette accumulation peut avoir lieu en dehors de toute action hormonale.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons explanté, *in vitro*, du foie larvaire de Discoglosse avant l'apparition normale du glycogène. La technique utilisée est celle de Wolff (10), adaptée à la culture d'organes d'Amphibiens : milieu liquide, où les solutions de Holtfreter ou de M. C. Niu et V. C. Twitty (11) remplacent le Tyrode. Le foie est prélevé après 24 à 48 h de culture, fixé au liquide de Gendre, et la recherche histochimique du glycogène effectuée par les techniques classiques du carmin de Best ou de Mac Manus.

A. En milieu glucosé à 1 $^0/_{00}$ et en présence de jus d'embryon de Poulet de 7 ou 8 jours, le foie explanté (12 cas) accumule du glycogène en quantité importante, moins de 24 h après le début de la culture. Les explants ont des âges variés, allant du stade XXVII de Gallien au stade I de Taylor et Kollros.

B. A partir des mêmes stades larvaires, les explants accumulent également du glycogène quand la concentration en glucose du milieu est abaissée à 0,25 ‰ (4 cas) et 0,1 ‰ (4 cas).

C. Dans les mêmes limites d'âge des explants et de concentration en glucose des milieux, toutes les cultures (au total 18 cas) montrent une accumulation de glycogène strictement comparable à celle des deux séries d'expériences précédentes, en l'absence de jus embryonnaire, *par conséquent en milieu synthétique.*

La cellule hépatique du têtard jeune de Discoglosse est donc capable, *in vitro*, d'accumuler du glycogène à un stade précoce et en milieu strictement anhormonal. D'autres expériences sont en cours pour préciser à partir de quel stade larvaire et de quelle concentration en glucose le stockage du glycogène est possible.

(*) Séance du 6 août 1956.

(1) A. J. Dalton, *Anat. Rec.*, 68, 1937, p. 393.

(2) A. Zorzoli et J. L. Crouse, *Anat. Rec.*, 120, 1954, p. 747.

(3) J. Lochhead et W. Cramer, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, B, 80, 1908, p. 263.

(4) W. L. Hard, O. E. Reynolds et M. Winbury, *J. Exp. Zool.*, 96, 1944, p. 189.

(5) A. Jost et R. Jacquot, *Ann. Endocrinol.*, 16, 1955, p. 849.

(6) A. Beaumont, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 29.

(7) *Anat. Rec.*, 94, 1946, p. 7.

(8) L. Gallien et C. Houillon, *Bull. Biol.*, 85, 1951, p. 373.

(9) *Bull. Biol.*, 65, 1931, p. 438.

(10) E. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396.

(11) *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 39, 1953, p. 985.

BIOPHYSIQUE. — *Dispositif ampérométrique de mesure de la photosynthèse.*

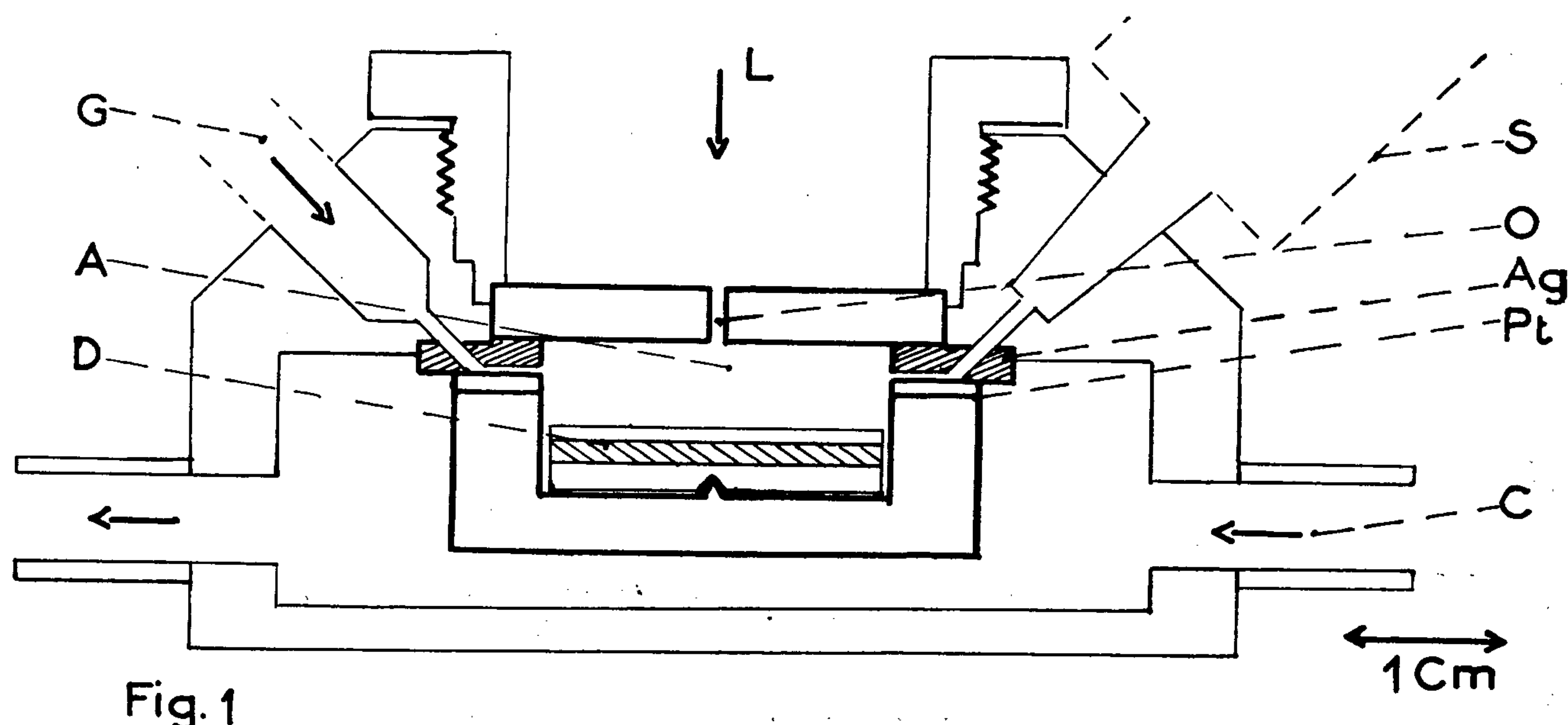
Note (*) de M. **Pierre Joliot**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Description d'un appareil destiné à l'étude de la photosynthèse d'algues unicellulaires. Le volume de la suspension d'algues est très réduit, ce qui permet un éclairage homogène et des mesures d'énergie lumineuse précises. L'appareil présente une grande rapidité de réponse à des changements de concentration d'oxygène.

La photosynthèse d'algues unicellulaires peut être mesurée par dosage ampérométrique de l'oxygène dissous au moyen du dispositif suivant : Une électrode polarisable portée à un potentiel négatif par rapport à une électrode de référence, est plongée dans la solution. On mesure l'intensité du courant qui est proportionnelle à la concentration d'oxygène. En

m'inspirant des travaux de Kolthoff ([1]) j'ai choisi une électrode polarisable de platine en milieu fortement agité.

L'appareil (*fig.* 1) comprend une cuve en verre de 2 cm de diamètre sur 1 cm de hauteur, placée dans une enceinte thermostatée. Le fond de la cuve est occupé par un disque de verre contenant un barreau d'acier.



Ag, électrode d'argent; Pt, électrode de platine; S, seringue permettant le remplissage de la cuve; G, arrivée de gaz; O, orifice d'évacuation du gaz; D, disque agitateur avec son barreau d'acier; A, suspension d'algues; C, circulation d'eau à température constante.

Ce disque tourne sous l'effet d'un aimant actionné par un moteur synchrone 3 000 t/mn. Le volume et l'épaisseur de la cuve sont extrêmement réduits par rapport à d'autres appareils similaires déjà réalisés ([2]). Ces faibles dimensions permettent un éclairage intense et uniforme de la suspension d'algues. L'électrode de platine est constituée par la tranche d'une feuille de platine collée entre deux anneaux de verre formant la paroi de la cuve. L'électrode est donc totalement effacée dans la paroi et n'intercepte pas les rayons lumineux; elle est de plus très robuste et indéformable, ce qui permet des mesures plus reproductibles. L'électrode de référence est un anneau d'argent de 2 mm d'épaisseur formant le haut de la cuve. On peut faire circuler un courant de gaz destiné à saturer la solution. On éclaire la suspension d'algues par le couvercle; la forme de la cuve autorise des mesures précises d'énergie lumineuse. La mesure du courant électrique se fait par un galvanomètre dont la déviation est enregistré par un suiveur de spot. On peut ainsi profiter de la rapidité de réponse de l'appareil.

Réaction aux électrodes. — La cathode est portée à un potentiel de —0,75 V par rapport à l'électrode d'argent. Ce potentiel correspond au début du palier du polarogramme. Dans ces conditions l'oxygène est réduit à l'élec-

trode avec formation d'ions OH^-; il est donc indispensable de tamponner le milieu. A l'électrode d'argent il y a production d'ions Ag^+ que l'on précipite par des ions Cl^- présents dans la solution.

Étalonnage. — Les propriétés électrochimiques des surfaces solides étant susceptibles de varier, l'appareil doit être étalonné pour chaque expérience. On mesure l'intensité du courant pour une solution saturée par un gaz de composition connue. On calcule la concentration en appliquant la loi de Henri. En absence d'oxygène on observe un faible courant qu'il faut soustraire de toutes les mesures. La proportionnalité du courant à la concentration d'oxygène a été vérifiée par différentes méthodes avec une approximation suffisante. Pour une solution air saturé, le courant est d'environ 10^{-4} A.

Précision et sensibilité. — Quand on détermine des concentrations absolues d'oxygène, la précision des mesures est surtout limitée par l'indétermination sur la valeur de l'étalonnage (environ 2 %). La méthode est plus spécialement destinée à déterminer les vitesses de variation de la concentration. Pour obtenir une sensibilité maximum, on supprime la phase gazeuse. La quantité d'oxygène dissoute dans l'eau étant très faible, de petites productions ou consommations d'oxygène se traduiront par une variation importante de concentration. La précision des mesures de vitesse sur de courts intervalles de temps est limitée par les fluctuations de l'intensité du courant. Ces fluctuations sont réduites au minimum grâce à la régularité du système d'agitation et à la grande surface de l'électrode. On pourrait encore augmenter la surface de celle-ci, mais on est limité par la consommation électrochimique de l'oxygène qui devient trop importante. Les fluctuations du courant donnent une mesure de la variation de concentration minimum décelable par la méthode. La valeur en pourcentage des fluctuations est à peu près constante, quelle que soit la concentration, soit environ 1/300ᵉ du courant. En conséquence, la sensibilité est inversement proportionnelle à la concentration. Par exemple pour une solution air saturée (3.10^{-4} molaire) la sensibilité est environ 2.10^{-6} molaire.

Consommation électrochimique de l'oxygène. — Au courant électrique traversant le circuit correspond une consommation d'oxygène appréciable en raison du faible volume de la solution. Cette consommation est proportionnelle au courant, donc, d'une part, à la concentration d'oxygène, d'autre part, au rapport de l'intensité à la concentration (étalonnage). La correction à appliquer aux mesures est donc facile à établir.

Étude des suspensions de chlorelles. — L'étude de la vitesse d'évolution de l'oxygène dans des suspensions d'algues soumises à des alternances de lumière et d'obscurité, montre une grande rapidité de réponse (*fig.* 2 et 3). Comme pour la sensibilité, cette rapidité est limitée par les fluctuations du courant. Elle est donc beaucoup plus grande aux basses concentrations,

où elle peut atteindre 1/5 de seconde. L'appareil se prête particulièrement bien à l'étude de phénomènes variant rapidement, mais la grande sensibilité permet en fait de travailler dans des conditions très diverses. Pour éviter de trop grandes variations de concentration pendant des expé-

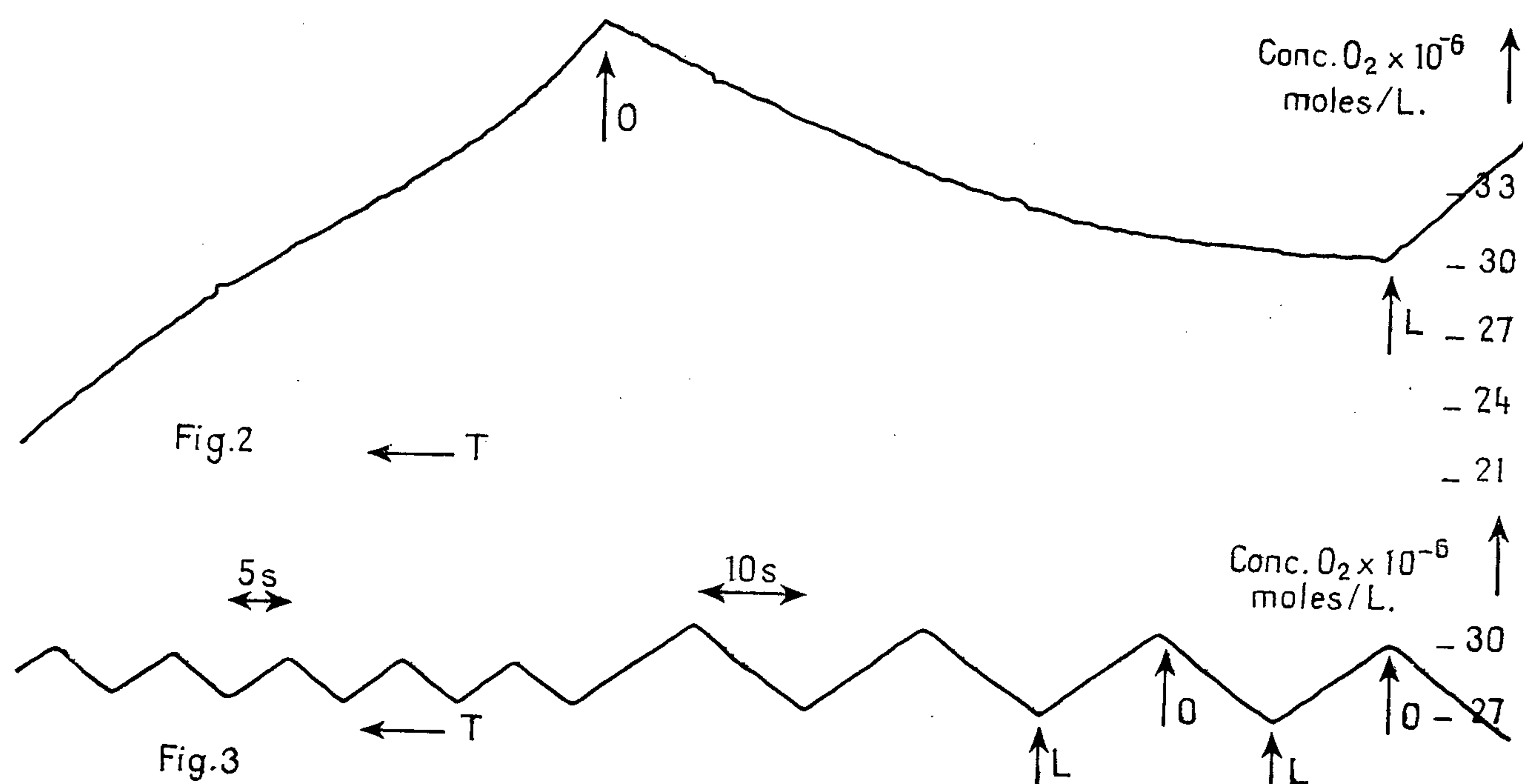


Fig. 2. — Enregistrement de la concentration d'oxygène en fonction du temps.
Algues : *Chlorella pyrenoidosa;* Milieu : tampon phosphate M/20, pH 6,4, KCl M/10; Concentration des algues : 12 mm^3/cm^3; Lumière verte.
Algues éclairées après une longue période d'obscurité. La photosynthèse n'atteint pas immédiatement sa vitesse maximum (induction) même pour un éclairement très faible. On observe pendant quelques minutes des irrégularités de la respiration après une période d'illumination.

Fig. 3. — Mêmes conditions que pour la figure 2.
Algues soumises depuis plusieurs minutes à des alternances de lumière et d'obscurité. Les phénomènes d'induction disparaissent et la photosynthèse atteint immédiatement sa vitesse maximum.

riences de longue durée, on peut utiliser des suspensions d'algues très diluées (jusqu'à 0,5 mm^3/cm^3).

Au contraire, pour étudier des détails cinétiques ou pour mesurer la respiration dont la valeur est très faible, on utilise des suspensions concentrées, la faible épaisseur de la cuve permettant à l'éclairement de rester suffisamment homogène.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) KOLTHOFF et LINGANE, *Polarography*, 1, 2e éd., New York, 1952, p. 411.

(2) K. DAMASCHKE, P. TÖDT, D. BURK et O. WARBURG, *Biochim. Biophys. Acta*, 12, 1953, p. 347.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Activité hypercalcémiante sur le chien normal ou thyroparathyroïdectomisé d'une fraction lipidique extraite des glandes parathyroïdes.* Note de Mlles **Christiane Marnay, Monique Prelot** et M. **Yves Raoul**, transmise par M. René Fabre.

Nous avons montré précédemment l'action hypercalcémiante sur le lapin par le test de Dyer d'une fraction lipidique fortement liée à la protéine parathyroïdienne. Nous confirmons ici l'activité de cette fraction sur le chien normal ou thyroparathyroïdectomisé.

L'hormone parathyroïdienne, caractérisée par son activité hypercalcémiante sur le chien a été considérée depuis les travaux de J. B. Collip (1) comme étant de nature protéique. Néanmoins, les essais de purification par les méthodes classiques ont été décevantes. Récemment les chromatographies sur résines n'ont pas été plus satisfaisantes (2) et les fractions éluées par P. Handler (3) entre pH 2,8 à 11 sont toutes actives sur la calcémie du chien.

Nous avons montré précédemment (4) qu'une fraction lipidique non azotée fortement liée aux protéines était hypercalcémiante suivant le test de F. J. Dyer (5) sur le lapin.

Nous exposons ici les résultats obtenus avec cette fraction lipidique sur la calcémie du chien thyroparathyréoprivé et du chien normal.

Préparation des extraits lipidiques. — Nous avons préparé différents lots de poudre dégraissée de parathyroïdes à partir de glandes de bœuf congelées, selon le début de la méthode de M. V. L'Heureux, H. M. Tepperman et A. E. Wilhelmi (6). Les extraits lipidiques ont été obtenus soit directement sur cette poudre, soit sur la fraction protéique brute précipitée par l'acétone à 80 %, selon la technique complète de ces auteurs. La délipidation totale est obtenue par action de 120 cm^3 d'un mélange de trois volumes d'alcool à 96° et d'un volume d'éther pour 1 g de glandes sèches pendant 3 h à — 60° C. Les extraits sont ensuite filtrés, concentrés sous vide, repris dans l'éther sulfurique, lavés à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau distillée. La phase éthérée est concentrée sous vide et reprise dans un petit volume d'éther de pétrole (É. 40-60°) pour être chromatographiée sur alumine préparée selon Brockmann. La fraction active passe, suivant l'origine de l'extrait, dans l'éther de pétrole dans le cas des glandes sèches ou dans le mélange de neuf volumes d'éther de pétrole et d'un volume d'éther dans le cas de la protéine. Cette fraction est reprise dans un petit volume d'alcool à 96° dans lequel elle se dissout à chaud et précipite par refroidissement. L'addition d'eau distillée à la solution alcoolique pro-

voque une opalescence et c'est sous cette forme que la fraction lipidique est administrée en injection sous-cutanée au chien.

Cet extrait ne donne pas de coloration avec la ninhydrine, ni d'ammoniaque avec la chaux sodée.

Action sur le chien opéré. — Les chiens sont thyroparathyroïdectomisés sous anesthésie au kemithal. 24 à 48 h après l'opération, ils présentent une chute importante de leur calcémie et les symptômes classiques de la tétanie parathyréoprive. La calcémie est déterminée par la méthode de J. A. Gautier et P. Pignard [7] sur le sang prélevé à la veine saphène.

Le tableau I résume les résultats obtenus sur les chiens opérés.

TABLEAU I.

Action sur la calcémie du chien thyroparathyréoprive de fractions lipidiques ou protéiques extraites des parathyroïdes.

Préparations injectées.	Séries n°	(*) (g).	Ca initial (mg/l).	Variation de la calcémie % du taux initial.					
				4 h.	8 h.	12 h.	24 h.	48 h.	4 j.
Sérum physiologique	–	–	42	0	–	–	+ 2,3	–	–
			54	+ 3,7	0	0	–	–	–
Extrait lipidique à partir des glandes sèches	10	1	41	+29,2	+12	+ 7	+31	–	–
	13	1	53	+16	+16	+11	–	–	–
	13	2	48	+10,4	+20,8	–	–	–	–
	13	2	45	–	–	–	+19	–	–
	14	5	59	+22	0	+ 8,4	–	–	–
Extrait lipidique à partir de la protéine	9	4	68	–	+13	–	–	–	–
	12	5,5	51	+19,6	– 9,8	–	–	–	–
	13	16	73	+13,1	+13,1	–	–	–	–
	13	16	77	– 6,5	+13	+13	+ 3,8	–	–
Protéine brute	13	1,45	74	–	–	–	+36	+38	–27
		1,45	54	–	–	–	+35	–	0
		2,9	85	+ 9,4	+32,9	+52,9	–	–	+26
		2	54	–	–	–	–	+40	–

(*) Correspondance en parathyroïdes sèches.

L'injection témoin de sérum physiologique est, comme on devait le penser, inactive sur la calcémie et la tétanie.

L'injection sous-cutanée de la fraction lipidique extraite à partir des glandes sèches est suivie d'une hypercalcémie nette sur le chien opéré. Cette action est relativement rapide puisqu'elle apparaît 3 à 8 h après l'injection et ne se maintient pas très longtemps. L'état général de l'animal est très vite amélioré : les spasmes tétaniques disparaissent et le chien

retrouve un appétit et un comportement normaux. Cette action sur l'état général est plus durable que celle sur la calcémie. La fraction lipidique extraite à partir de la protéine est également hypercalcémiante mais le rendement par rapport au poids des glandes est plus faible. Ainsi, nous avons concentré dans une fraction lipidique non azotée une partie plus ou moins notable du pouvoir hypercalcémiant de la parathormone.

La dernière partie du tableau I montre, d'autre part, que l'hypercalcémie provoquée par l'injection témoin de la fraction protéique brute est, à correspondance égale de poids de glandes, plus intense et surtout plus durable.

Action sur le chien normal. — Cette action hypercalcémiante nette, mais brève, des extraits lipidiques de parathyroïdes se retrouve également sur le chien normal.

Dans ce cas, nous avons obtenu, par exemple, une augmentation de la calcémie de 12,6 % en 12 h et 16 % en 7 h, avec des extraits lipidiques provenant respectivement de 1 g de protéine et de 1,2 g de poudre de parathyroïdes. Les animaux présentaient après injection témoin de sérum physiologique une variation de leur calcémie de — 3 % et de — 8 % durant la même période. Cependant, les extraits lipidiques de certaines préparations provoquent chez le chien normal une hypocalcémie transitoire (par exemple — 15 % suivie d'une légère hypercalcémie (par exemple + 6 %). Nous avons déjà eu l'occasion ([8]) de discuter le mécanisme de ces actions biphasiques que nous attribuons à une réaction des parathyroïdes en place et à la composition de certains lots de glandes en relation avec l'état physiologique des animaux d'origine.

En conclusion, malgré quelques différences dans la durée de leur action comparée à celle des protéines parathyroïdiennes, les fractions lipidiques liées à celles-ci ont bien sur le chien normal et surtout sur l'animal dépourvu de parathyroïdes une action hypercalcémiante supprimant la tétanie et améliorant l'état général.

([1]) J. B. Collip et E. P. Clark, *J. Biol. Chem.*, 66, 1925, p. 133.

([2]) A. D. Kenny et P. L. Munson in D. Green et A. D. Kenny, *The Hormones*; Pincus et Thimann, 3, 1955, Academic Press, Baltimore.

([3]) P. Handler, D. V. Cohn et A. F. Dratz, *Trans.* 5th *Josiah Macy Jr. Conf. on Metabolic Interelation*, 1954, p. 320.

([4]) Y. Raoul, C. Marnay et M. Prelot, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1151.

([5]) *Quart. J. Pharm. and Pharmacol.*, 8, 1935, p. 197.

([6]) *J. Biol. Chem.*, 168, 1947, p. 167-176.

([7]) *Ann. Pharm. Franç.*, 11, 1953, p. 438.

([8]) M. Prelot et C. Marnay, *Congrès de l'Association Française pour l'avancement des Sciences*, Dijon, 1956.

IMMUNOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'action des antibiotiques sur l'immunité.* VI. *Action du chloramphénicol sur les antigènes de* Salmonella typhi. Note (*) de MM. **Aldo Farhi**, **Léon Le Minor** et **André Lamensans**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans les conditions décrites, le chloramphénicol semble modifier les caractères antigéniques d'une souche de *S. typhi* O-hypoagglutinable en la rendant O-hyperagglutinable et moins riche en antigène Vi. Ces modifications se retrouvent dans les sérums de lapins immunisés avec la souche normale ou avec la souche modifiée.

Dans ce travail, nous avons étudié l'action exercée, *in vitro*, par le chloramphénicol sur l'agglutinabilité et l'antigénicité de *Salmonella typhi*.

1. Techniques. — Deux fioles T et C d'eau peptonée (2 %) et glucosée (0,2 %) ont été ensemencées avec une culture de 18 h de *S. typhi* (souche Ty 2). Trois heures après l'ensemencement, on a ajouté au contenu de la fiole C une solution de chloramphénicol dans de l'eau peptonée glucosée; la concentration finale du milieu en antibiotique était de 100 $\mu g/cm^3$; au contenu de la fiole T, on a ajouté un volume correspondant d'eau peptonée glucosée sans antiobiotique. Après un séjour de 21 h à 37°, les deux fioles ont été retirées de l'étuve et les germes tués par addition de 1 % de formol. Une partie du contenu des fioles T et C a été conservée à la glacière; l'autre partie a été centrifugée et les germes T et C obtenus ont été soumis à un lavage par de l'eau physiologique stérile, remis en suspension dans de l'eau physiologique et conservés en glacière.

A. *Étude de l'agglutinabilité.* — L'agglutinabilité des suspensions des germes T et C amenées à la même concentration que les suspensions standards a été recherchée sur lame et titrée en tubes avec trois sérums standards : anti-O, anti-Vi et anti-H.

B. *Étude de l'antigénicité.* — Les germes lavés T et C ont été utilisés pour immuniser des lapins. 22 lapins blancs, mâles, de poids moyen : 2,5 kg, ont été répartis en deux groupes; le premier (lot T) a reçu les germes T et le second (lot C), les germes C. Le mode d'immunisation a été le suivant :

Jours	1	5	9
Nombre de germes injectés par voie intraveineuse (en milliards)	1	2	4

Deux prélèvements de sang (I et II) ont été effectués respectivement les 14e et 35e jours, à compter du début de l'expérience. Les sérums du lot T ont été groupés en un « mélange anti-T », ceux du lot C en un « mélange anti-C ». Les agglutinines de ces mélanges ont été titrées à l'aide des suspensions standards O, H et Vi. En outre, nous avons déterminé le

pouvoir protecteur de ces mélanges contre des infections de la souris et de l'embryon de poulet, selon les techniques et interprétations décrites dans une précédente Note [1]. Les épreuves de séroprotection ont porté sur 115 œufs embryonnés pour le prélèvement II et sur 180 souris pour les prélèvements I et II.

2. RÉSULTATS. — A. *Modification de l'agglutinabilité.* — *a. L'agglutination sur lame* des germes T et C, à l'aide de sérums standards anti-O, anti-Vi et anti-H a donné les résultats suivants :

	Sérum		
	anti-O.	anti-Vi.	anti-H.
Germes T	—	++	—
Germes C	++	+	—

b. Le titrage de ces mêmes sérums standards à l'aide des germes T et C effectué parallèlement aux suspensions standards a donné :

	Sérum		
	anti-O.	anti-Vi.	anti-H.
Germes T	1/ 1 600	1/400	0
Germes C	1/50 000	1/100	0
Suspension standard	1/12 800	1/400	–

B. *Modification de l'antigénicité.* — *a. Titrages* des mélanges anti-T et anti-C à l'aide des suspensions standards O et Vi.

	Suspension O.		Suspension Vi.	
Prélèvements	I.	II.	I.	II.
Mélange anti-T	1/12 500	1/3 300	1/500	1/400
Mélange anti-C	1/16 500	1/5 000	1/200	1/100

b. Épreuves de séroprotection sur souris. — Dilutions de sérum protégeant 50 % des souris :

	Prélèvement I.	Prélèvement II.
Mélange anti-T	1/8	> 1/32
Mélange anti-C	1/2	1/12

c. Épreuve de séroprotection sur embryons de poulet.— Les doses léthales 50 (DL 50) ont été les suivantes pour le prélèvement II :

Témoins	8 germes
Mélange anti-T	225 »
Mélange anti-C	42 »

D'autre part, les épreuves d'agglutinabilité, effectuées sur des germes ayant subi l'action du chloramphénicol à la concentration de 20 μg/cm³, ont donné des résultats très voisins des précédents.

3. Conclusions. — Dans les conditions décrites, le chloramphénicol semble modifier les caractères antigéniques d'une souche de *S. typhi* O-hypoagglutinable en la rendant O-hyperagglutinable et moins riche en antigène Vi. Ces modifications se retrouvent dans les sérums de lapins immunisés avec la souche normale ou avec la souche modifiée.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 613.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'importance du biotope est démontrée pour les poissons et leurs parasites par le comportement de captures faites dans un lac, à proximité d'un abattoir.* Note (*) de MM. **Paul Giroud** et **Jean Jadin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les poissons ingérant des produits infectés de néorickettsies font des anticorps correspondants. Sur les parasites de ces poissons, on peut indirectement mettre en évidence les mêmes antigènes. Poissons et parasites, témoins de la souillure du milieu, peuvent devenir agents contaminants, les parasites étant libérés par la mort de l'hôte.

Nous avions voulu depuis longtemps mettre en évidence sur les poissons et leurs parasites les mêmes antigènes constatés sur des bovins infectés venant à l'abreuvoir. Cet essai n'avait pu jusqu'à présent être réalisé. Nous avions pensé que l'étude des poissons d'un lac, prélevés près d'un abattoir, pouvait permettre de réaliser une telle expérience.

En 1954, nous avions pu contrôler la fréquence d'un type d'infection chez divers animaux (1). Il s'agissait d'éléments particulièrement résistants, situés à la limite inférieure des rickettsies, à côté du groupe de la psittacose. Mais pour qu'une telle étude fût possible, il fallait utiliser une technique simple. L'un de nous, avec G. Ciaccio, a démontré que les poissons inoculés avec des éléments intermédiaires entre les bactéries et les virus, faisaient des anticorps facilement décelables par une microméthode d'agglutination (2).

D'autre part, les éléments que nous avions isolés en 1954, appartenant à l'Homme et aux animaux domestiques, pouvaient être étudiés par cette technique (3).

La capture des poissons était faite près d'un abattoir, puisque nous voulions chercher la fréquence d'anticorps et d'antigènes affectant les animaux.

Agglutinations microscopiques faites avec du sérum de poisson. — Nous n'avons étudié que des sérums de *Tilapia nilotica* ou de *Barbus altialanis*

qui sont le plus fréquemment capturés. Sur 38 *Tilapia* et 5 *Barbus*, nous avons eu cinq fois une agglutination positive à un taux valable vis-à-vis des germes que nous avions constatés auparavant chez des bovins (4). Il s'agissait de la souche X.14, isolée en 1954 chez un enfant présentant une hyperthermie et un exanthème.

Recherche de l'antigène dans les parasites des poissons. — Les tissus des parasites peuvent présenter un milieu électif pour la culture de certains éléments virulents, de même que nous avions vu que certains tissus comme celui de *Tenebrio molitor* et de *Bombyx mori* permettent la culture et la conservation des souches virulentes rickettsiennes (5).

Cependant, on ne peut jusqu'à présent déceler chez ces parasites des anticorps permettant de juger d'une façon aisée la culture locale d'un élément virulent. Aussi, faut-il rechercher la présence même de l'antigène chez ces parasites; c'est ce que nous avons fait. Des lots de parasites, rassemblés et stockés à — 25° C, ont été inoculés à des lapins pour juger de la montée des anticorps. Il s'agissait de Nématodes, de Tænia et d'Acanthocéphales. (Ces différents parasites sont en cours de détermination.)

Des lapins ont été inoculés par paires, par voie sous-cutanée et intrapéritonéale, avec des centaines de parasites correspondant aux poissons examinés sérologiquement, ceci pour juger la montée des anticorps. La température de ces lapins est demeurée peu changée, il n'y eut pas de réaction locale.

1° Les deux lapins inoculés avec les Nématodes agglutinent l'antigène V.14 (souche isolée au cours d'une encéphalo-péricardite avec néphrite chez un Africain). Un seul présente, en outre, une légère agglutination sur l'antigène X.14.

Pour le groupe Acanthocéphale, les deux lapins agglutinent l'antigène V.14, un seul, l'antigène X.14.

Pour le groupe Tænia, seule la souche V.14 est touchée.

Aucun des trois types de parasites ne provoque d'anticorps vis-à-vis de l'antigène T.13 antigène de psittacose vraie. Ces parasites contiennent donc, indubitablement, un antigène du groupe néorickettsien. Ces faits ne sont pas pour nous étonner, puisque nous avons montré que ces antigènes sont fréquents chez les animaux domestiques et aussi chez l'Homme.

La présence des anticorps démontre, en outre, que ces parasites vivant dans l'intestin du poisson subissent les mêmes influences que lui.

2° Des souris sont inoculées par voie nasale, par groupe de cinq, avec le même produit que les lapins. Le lot inoculé avec les Nématodes ne donne pas de résultats, tandis que les lots inoculés avec les Tænia et les Acanthocéphales présentent des hépatisations pulmonaires dans lesquelles

on met en évidence des réactions analogues à celles qu'on voit avec les virus de passage.

Nous avons donc provoqué avec ces différents parasites d'une part, la montée des anticorps, d'autre part, la culture de ces agents.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) P. Giroud, F. Roger et N. Dartois, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 419.

(2) P. Giroud et G. Ciaccio, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 1478.

(3) P. Giroud et J. Jadin, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1157.

(4) P. Giroud et J. Jadin, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 47, 1954, p. 578.

(5) P. Giroud et G. Ciaccio, *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 17.

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 7 mai 1956.)

Note présentée le même jour de MM. *Roger Servant* et *Jean Goujon*, Biréfringence et dichroïsme rectiligne du papier à 9350 MHz :

Page 2318, dernière ligne, et page 2319, 3e ligne, *au lieu de* μ_g, *lire* $\frac{\mu_g}{2}$.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 AOUT 1956.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La signification du* $|\Psi|^2$ *pour les états stationnaires dans l'interprétation causale de la Mécanique ondulatoire*. Note (*) de

M. **Louis de Broglie**.

S'inspirant de la justification proposée par MM. Bohm et Vigier, dans le cadre de l'interprétation causale de la Mécanique ondulatoire, pour le postulat bien connu suivant lequel le carré du module de la fonction d'onde $|\Psi|^2$ donne la probabilité de présence d'un corpuscule, l'auteur examine comment cette probabilité de présence peut se trouver réalisée pour un corpuscule dans un état stationnaire.

Dans toute tentative de réinterprétation causale de la Mécanique ondulatoire, on doit se demander comment on peut justifier le fait, depuis longtemps bien établi, que le carré du module de la fonction d'onde Ψ donne la probabilité de présence du corpuscule en chaque point à chaque instant. MM. Bohm et Vigier (¹) ont apporté une contribution importante à la solution de ce problème en montrant que, si le mouvement du corpuscule défini par la « formule du guidage » subit constamment de petites perturbations aléatoires, la distribution de probabilité de présence en $|\Psi|^2$ doit s'établir très rapidement. Ces petites perturbations aléatoires jouent le même rôle que le « chaos moléculaire » dans la Mécanique statistique de Boltzmann. A quoi peuvent être dues ces incessantes petites perturbations aléatoires ? A des interactions avec d'autres systèmes passant à proximité (collisions), à de faibles fluctuations des conditions aux limites imposées à l'onde, peut-être même, d'après M. Vigier, à des interactions avec un champ ondulatoire tourbillonnaire et incoordonné qui remplirait ce que nous nommons le « vide ».

D'un point de vue général, on peut remarquer que dans toute théorie qui assigne au corpuscule un mouvement bien déterminé, il est nécessaire pour

obtenir une Mécanique statistique d'introduire un élément aléatoire (chaos moléculaire de Boltzmann en Mécanique classique, hypothèse des perturbations de Bohm et Vigier dans l'interprétation causale de la Mécanique ondulatoire). Mais le résultat statistique que l'introduction de cet élément aléatoire permet de justifier est en quelque sorte contenu d'avance dans les équations du mouvement dont on part, ce qui permet de prévoir ce résultat *a priori*. Ainsi, dans le cadre des anciennes Mécaniques de Newton et d'Einstein, on peut démontrer le théorème de Liouville qui affirme la conservation au cours du temps du domaine d'extension en phase occupé par les points représentatifs dans cet espace abstrait d'un nuage de corpuscules se déplaçant dans l'espace physique suivant les lois de la Dynamique. Ce théorème rend probable *a priori* qu'en Mécanique statistique classique ou relativiste, le principe statistique fondamental doit être l'égale probabilité des éléments égaux de l'extension en phase. Mais la démonstration rigoureuse de cette proposition, objet des théories ergodiques, paraît exiger toujours l'introduction plus ou moins explicite d'un élément aléatoire analogue au chaos moléculaire de Boltzmann.

De même dans les théories de la double solution ou de l'onde pilote (la distinction entre les deux est ici sans importance), le rôle joué dans les Mécaniques anciennes par le théorème de Liouville appartient à l'équation de continuité $\left[(\partial\rho/\partial t) + \operatorname{div}\rho\vec{v} = 0\right]$ valable pour le fluide fictif associé à la propagation de l'onde régulière. Cette équation rend probable *a priori* que, dans la nouvelle Dynamique découlant de la formule du guidage, la quantité $\rho\,dv$ (où $\rho = |\Psi|^2$ avec l'équation de Schrödinger) soit la probabilité pour que le corpuscule soit présent à l'instant t dans l'élément de volume dv de l'espace physique. Mais ici encore cette affirmation ne peut être vraiment justifiée, par des raisonnements analogues à ceux de MM. Bohm et Vigier, qu'en introduisant un élément aléatoire constitué par les incessantes petites perturbations dont nous avons parlé plus haut.

Quelle que soit l'origine physique de ces perturbations, nous pouvons nous les représenter de la façon suivante. Supposons qu'abstraction faite de ces perturbations, l'onde régulière associée à un corpuscule (onde Ψ ou onde v, partie régulière de l'onde u dans la théorie de la double solution, peu importe si on les suppose proportionnelles) soit de la forme $a\,e^{(2\pi i/h)\varphi}$ avec a et φ réels ; le mouvement du corpuscule incorporé à cette « onde non perturbée » sera défini par la formule du guidage qui, en nous bornant au cas simple de l'équation de Schrödinger, s'écrira

$$\vec{v} = -\frac{1}{m}\,\overrightarrow{\operatorname{grad}}\,\varphi. \tag{1}$$

Introduisons les petites perturbations : bien qu'elles soient très nombreuses pendant chaque unité de notre temps macroscopique (par exemple par seconde), nous les supposerons très courtes et séparées dans le temps par des intervalles

très longs par rapport à leur durée. Pendant l'une de ces perturbations, l'onde prendra la forme $(a+\varepsilon)\,e^{(2\pi i/h)\varphi+\eta}$ où ε et η sont les petites variations de l'amplitude et de la phase. En raison du caractère aléatoire des perturbations, il est naturel de supposer que les valeurs moyennes dans le temps $\bar{\varepsilon}$ et $\bar{\eta}$ sont nulles. Pendant la durée d'une perturbation, la vitesse du corpuscule devient la somme de la vitesse non perturbée donnée par (1) et de la vitesse additionnelle $\vec{v}_1 = -1/m\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\eta$. Bien que la valeur moyenne de $\vec{v}_1$ dans le temps soit nulle, ces vitesses additionnelles feront passer le corpuscule de sa trajectoire non perturbée initiale à une autre trajectoire non perturbée, puis de celle-ci à une troisième, etc. Finalement, bien que la durée de chacune des perturbations soit par hypothèse beaucoup plus courte que celle des intervalles pendant lesquels le corpuscule décrit une trajectoire non perturbée, le nombre énorme des perturbations subies par seconde aura pour effet qu'au bout d'un temps très court à notre échelle, la probabilité de présence $|\Psi|^2 = a^2$ se trouvera réalisée : c'est ce que paraissent démontrer les raisonnements de MM. Bohm et Vigier. Cette probabilité se trouve d'ailleurs aussi égale à la valeur moyenne du carré de l'amplitude perturbée $\overline{(a+\varepsilon)^2}$ si l'on s'en tient au premier ordre, puisque $\bar{\varepsilon} = 0$.

Il est intéressant d'appliquer les considérations qui précèdent au cas des états stationnaires d'un système quantifié pour écarter une objection qui se présente naturellement au sujet de la formule du guidage (1).

Considérons un état stationnaire d'un système quantifié, par exemple d'un électron dans l'atome d'hydrogène. En général, la fonction d'onde correspondante est de la forme $a(x, y, z)\,e^{(2\pi i/h)E_n t}$, E_n étant la valeur quantifiée de l'énergie et a une fonction réelle des variables x, y, z. La formule (1) nous indique alors que l'électron doit rester immobile en un point quelconque, mais bien déterminé de l'atome; ceci correspond au fait que la force $-\overrightarrow{\text{grad}}\,Q$ dérivant du « potentiel quantique » fait alors équilibre à la force électrostatique. Dans d'autres cas, on pourra trouver que l'électron est animé d'un mouvement périodique simple : ainsi pour l'électron dans l'atome d'hydrogène, quand la fonction d'onde est de la forme $\Psi = F(r, \theta)\,e^{im\alpha}e^{(2\pi i/h)E_n t}$ où r, θ, α sont les coordonnées polaires autour du noyau, comme la phase est alors une fonction linéaire de l'angle α de longitude, l'électron doit d'après la formule (1) décrire un « parallèle » autour de l'axe polaire avec une vitesse uniforme. Dans tous ces cas, l'électron étant immobile ou animé d'un mouvement très simple, on ne voit pas du tout comment la densité de probabilité de présence $|\Psi|^2$ peut être réalisée. L'objection paraît grave.

Mais introduisons maintenant les petites perturbations aléatoires brusques et espacées et commençons par envisager le cas où l'électron de l'atome d'hydrogène a un mouvement circulaire uniforme. On peut voir facilement que la longueur de la trajectoire circulaire doit être de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} cm et la vitesse de l'ordre de 10^{9} cm/s. La période du mouvement est donc de l'ordre de 10^{-18} s.

On voit alors que, si l'on admet qu'il se produit en moyenne un milliard de perturbations brusques par seconde, le corpuscule aura cependant le temps de décrire en moyenne dans chaque intervalle de temps entre deux perturbations un milliard de tours sur sa trajectoire non perturbée. Cet exemple montre que le corpuscule pourra être considéré comme animé *presque constamment* du mouvement non perturbé défini par la formule (1) bien qu'il change de trajectoire circulaire un milliard de fois par seconde. Ceci nous permet de comprendre comment, malgré la forme circulaire des trajectoires non perturbées, on puisse s'attendre à trouver l'électron en n'importe quel point de l'atome avec la probabilité $|\Psi|^2$.

Dans le cas où l'électron dans son état non perturbé reste immobile en un point de l'atome, on peut dire que le mouvement non perturbé se réduit à l'immobilité. Mais, si nous admettons toujours qu'il se produit en moyenne un milliard de perturbations brusques par seconde, l'électron sera projeté un milliard de fois par seconde en moyenne d'une position dans une autre et, au bout d'une seconde, il aura occupé un milliard de positions différentes dans l'atome, et cela bien qu'il soit resté en moyenne dans chacune de ces positions pendant un temps très long par rapport à la période de son onde (qui, étant toujours voisine de h/m_0c^2, est de l'ordre de 10^{-20} s). Ici encore, nous arrivons à comprendre comment, grâce à ce sautillement continuel, peut se réaliser la probabilité de présence en $|\Psi|^2$ bien que le corpuscule reste *presque constamment* immobile en accord avec la formule (1).

(*) Séance du 13 août 1956.

(1) D. Bohm, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 166 et 180; D. Bohm et J. P. Vigier, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 208.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la stéatose hépatique au cours de l'intoxication par l'Amanite phalloïde chez le Lapin.* Note de MM. **Léon Binet**, **Josef Hrachovec** et Mlle **Michèle Leblanc**.

L'intoxication phalloïdienne est accompagnée d'une dégénérescence graisseuse du foie et d'une forte lipémie. Les modifications de la teneur en principaux composés lipidiques du foie sont étudiées et comparées avec celles de la lipémie due à cette intoxication. Elles sont également comparées aux fortes teneurs des composés lipidiques du foie, sorte de « stéatose physiologique », observées chez de jeunes animaux.

Nous avons examiné précédemment (1) les modifications de la teneur en principaux composés lipidiques dans la lipémie plasmatique au cours de l'intoxication du Lapin par l'Amanite phalloïde. Cette intoxication s'accompagne d'une dégénérescence graisseuse du foie (2), (3); aussi avons-nous examiné en même temps les modifications de la teneur de ces composés dans le foie de ces mêmes lapins intoxiqués.

Les lapins ont reçu une injection sous-cutanée d'une dose mortelle d'alcoolature d'Amanite phalloïde. Le foie prélevé a été broyé au « Waring-Blendor »; une prise de 20 à 30 g a été pesée et coagulée par l'alcool absolu. Les lipides ont été extraits suivant la méthode de Kumagawa et les principaux composés lipidiques ont été dosés par les procédés que nous avons employés dans l'étude des composés lipidiques du plasma sanguin [1].

Sur le tableau, nous présentons les résultats concernant le foie de cinq lapins dont deux ont été sacrifiés au stade précoce de l'intoxication phalloïdienne (24 h après l'injection), un autre quelques heures plus tard et les deux derniers lapins au stade terminal de l'intoxication; nous comparons ces résultats à ceux qui ont été obtenus sur quatre lapins témoins.

	Lapins témoins.				Lapins intoxiqués par l'Amanite phalloïde.				
Temps en heures après injection.............					24.	24.	28.	48.	44.
Poids du lapin (kg).........	2,34	2,96	3,60	3,97	3,67	3,04	2,57	4,15	2,88
Résidu dégraissé et sec du foie (g p. 100 g frais)..........	19,23	19,10	18,65	19,60	16,07	16,39	16,03	16,91	16,30
Lipides totaux (g p. 100 g frais).	5,69	5,95	7,00	7,10	8,27	8,02	13,12	12,82	12,74
« Soluble-eau » (g p. 100 g frais).	0,79	0,75	0,71	0,75	0,62	0,67	0,58	0,78	0,63
Teneur en eau (g p. 100 g frais).	74,29	74,20	73,64	72,55	75,04	74,92	70,27	69,49	70,33
Acides gras totaux (g p. 100 g frais)....................	2,89	3,00	3,85	3,92	5,39	5,15	9,87	9,55	9,43
Phosphore lipidique (mg p. 100 g frais).........	169	164	154	182	132	128	125	133	131
Cholestérol libre (mg p. 100 g frais)........	286	284	266	268	324	304	335	329	316
Cholestérol estérifié (mg p. 100 g frais)........	23	24	21	19	69	56	85	108	119
Substances insaponifiables « X » (mg p. 100 g frais)....	71	69	72	65	417	445	403	436	425

On voit tout d'abord que, déjà 24 h après l'injection d'une dose mortelle, la teneur du foie en lipides totaux dépasse nettement les valeurs normales; elle augmente progressivement pour atteindre 12 à 13 g pour 100 g frais au stade terminal de l'intoxication, caractérisé par l'apparition de convulsions hypoglycémiques (44 à 48 h après l'injection). La teneur en résidu dégraissé et sec est, au contraire, nettement inférieure aux valeurs normales dès le début de l'intoxication et reste aux mêmes valeurs basses jusqu'à la fin. Sa diminution précoce semble, pour une grande part, être due à une disparition rapide du glycogène hépatique [4], alors que la diminution tardive de la teneur en eau semble être liée à une augmentation de la teneur du foie en lipides totaux. On voit aussi que la vitesse à laquelle s'installe la dégénérescence graisseuse du foie varie d'un lapin à l'autre; nous l'avions déjà souligné pour la lipémie sanguine au cours de cette intoxication [1]; ainsi, dans le cas du lapin sacrifié 28 h après l'injection, nous trouvons déjà 13 g de lipides totaux pour 100 g de foie frais.

Nous avons recherché les modifications de la teneur en principaux composés lipidiques. Au stade précoce de l'intoxication, la teneur du foie en cholestérol libre et en acides gras totaux n'est que légèrement augmentée; par contre, celle en cholestérol estérifié est déjà deux à trois fois plus forte que chez les lapins témoins. Les substances insaponifiables X présentent une augmentation encore plus considérable : leur teneur est à peu près six fois plus élevée que normalement. Celle en phosphore lipidique est, au contraire, nettement inférieure aux valeurs normales et se maintient à ces valeurs basses jusqu'à la fin.

Au stade terminal de l'intoxication, la teneur du foie en cholestérol libre demeure légèrement augmentée, alors que la teneur en acides gras totaux continue de s'élever pour devenir deux à trois fois plus importante que normalement. La teneur en cholestérol estérifié atteint finalement des valeurs quatre à cinq fois plus élevées que normalement, alors que la teneur en substances insaponifiables X, dont nous avons vu une augmentation précoce et considérable (six fois la valeur normale), s'arrête à cette valeur et ne la dépasse pas.

Si l'on compare l'évolution des composés lipidiques dans le foie avec l'évolution de ces mêmes composés dans la lipémie plasmatique due à l'intoxication phalloïdienne ([1]), on remarque que la teneur en substances insaponifiables X augmente précocement, aussi bien dans le foie que dans le plasma sanguin, mais la teneur dans le plasma reste relativement moins élevée. Il y a un retard de l'élévation de la teneur en acides gras, qui est le même dans le foie et dans le plasma sanguin, mais leur teneur atteint dans le plasma des valeurs relativement beaucoup plus élevées que dans le foie. L'augmentation du cholestérol estérifié est à peu près parallèle dans le foie et dans le plasma sanguin; la teneur en cholestérol libre présente une augmentation beaucoup plus importante dans le plasma sanguin que dans le foie; la teneur en phosphore lipidique pour 100 g diminue dans le foie, alors qu'elle augmente dans le plasma sanguin.

Il nous a paru intéressant de comparer la stéatose hépatique de l'intoxication phalloïdienne avec les fortes teneurs des lipides du foie, observées chez les jeunes lapins, sorte de « stéatose physiologique » ([5]), au cours de laquelle ces teneurs s'élèvent à 13-17 g pour 100 g de foie frais, soit des valeurs deux à trois fois plus élevées que les valeurs normales (5 à 7 g pour 100 g frais). On trouve à peu près les mêmes quantités d'acides gras totaux pour les mêmes quantités de lipides totaux dans les deux sortes de stéatose. Le cholestérol libre, légèrement augmenté dans la stéatose phalloïdienne, présente des valeurs normales dans la stéatose des jeunes lapins; par contre, le cholestérol estérifié, deux à trois fois plus élevé au stade précoce et quatre à cinq fois plus élevé au stade terminal de l'intoxication phalloïdienne, présente, dans la stéatose physiologique des jeunes animaux,

des valeurs encore beaucoup plus élevées (230 à 320 mg %), c'est-à-dire 10 à 15 fois plus fortes que les valeurs normales de l'animal adulte. La teneur en phosphore lipidique du foie augmente progressivement au cours de la croissance, depuis le stade embryonnaire précoce jusqu'à l'âge adulte, sans qu'il y ait de relations apparentes avec l'enrichissement considérable en glycérides du foie chez les jeunes animaux ([5]). Dans le cas de l'intoxication phalloïdienne, cette teneur en phosphore lipidique est nettement diminuée dès le stade précoce de l'intoxication et conserve, au cours de cette intoxication, à peu près les mêmes valeurs, malgré l'augmentation graduelle de la teneur en cholestérol estérifié et en acides gras totaux.

Par contre, la teneur en substances insaponifiables X dans la stéatose phalloïdienne (400 à 450 mg %) atteint des valeurs deux fois plus élevées que les teneurs maxima de ces substances (200 à 240 mg %) dans la stéatose physiologique des jeunes animaux. On trouve que les substances insaponifiables X contiennent divers précurseurs du cholestérol ([6]); peut-être, leur augmentation précoce et considérable au cours de l'empoisonnement phalloïdien peut-elle être comparée, dans une certaine mesure, à ce que l'on observe dans une intoxication par des substances dont on sait qu'elles bloquent des systèmes enzymatiques spécifiques et entraînent une accumulation de produits intermédiaires du métabolisme, normalement assuré par ces enzymes.

([1]) L. Binet, M. Leblanc et J. Hrachovec, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 467.

([2]) L. Binet, P. Desclaux, H. Chaneac et M. Leblanc, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 405.

([3]) N. Cova, E. Polli et G. Ratti, *Quaderni scientifici de Lo Smeraldo*, 1948, n° 1; *Lo Sperimentale*, **99**, 1949, fasc. 9-10.

([4]) L. Binet et M. Leblanc, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 279; *Ann. Inst. Pasteur*, **85**, 1953, p. 139.

([5]) J. Hrachovec, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1774.

([6]) W. M. Stokes, W. A. Fish et F. C. Hickey, *J. biol. Chem.*, **220**, 1956, p. 415.

GÉOLOGIE. — *L'imprécision d'un terme usuel du langage géologique.*

Note de M. **Paul Fourmarier**.

L'auteur, après avoir examiné les causes diverses de la disposition feuilletée des roches propose, pour désigner le débitage en feuillets minces produit au cours de la sédimentation, l'emploi des néologismes « straticules » et « straticulation ». La disposition en « varves » des séries glaciaires ne serait qu'un cas particulier de la straticulation.

Il arrive souvent en science, et notamment en Géologie, que le sens de certaines expressions a été peu à peu déformé; il en résulte qu'un

même terme est employé dans des acceptions différentes. J'ai été amené à écrire cet article après lecture de deux Notes présentées ici même par Mme Rech-Frollo.

Dans la première (1), l'auteur admet comme caractère essentiel du Flysch une « schistosité accentuée dans des couches à alternances rythmiques ». Dans la seconde (2), Mme Rech-Frollo revenant en quelque sorte en arrière, attire l'attention sur la « différence essentielle, en ce qui concerne leur origine, entre les schistes dont les feuillets sont parallèles à la stratification et les schistes dont les feuillets sont obliques ».

Le terme « schiste » étant couramment employé pour désigner toute roche finement grenue qui se débite en feuillets serrés, il devrait, d'après l'auteur de ces Notes, être réservé aux roches dont le débitage en feuillets est oblique à la stratification; pour les autres, il suffirait, suivant ses vues, d'employer le nom pétrographique du sédiment accompagné du qualificatif « feuilleté ».

Cette solution est loin de me satisfaire car les mots « feuillets », « feuilletage », « feuilleté » n'impliquent nullement par eux-mêmes une disposition déterminée vis-à-vis de la stratification et moins encore l'idée d'un âge relatif dans la suite des phénomènes. Une roche peut en effet être feuilletée parallèlement ou obliquement à la stratification; dans ce dernier cas, le feuilletage est certainement postérieur à la sédimentation; dans le premier cas, il n'en est pas nécessairement contemporain. C'est ce que je voudrais établir sur la base de quelques faits d'observation.

Je ne m'arrêterai pas aux roches cristallophylliennes d'origine sédimentaire; leur débitage en feuillets plus ou moins grossiers, désigné généralement sous le nom de « foliation » est parallèle aux strates. Il semble correct cependant de le désigner sous un autre vocable que stratification; en effet, si la foliation se confond avec les strates originelles, celles-ci n'en ont pas moins été profondément modifiées par l'écrasement, l'étirement, la recristallisation, le départ de certains éléments et leur remplacement par d'autres.

Si l'on passe aux roches moins largement évoluées du point de vue lithologique, il est parfois difficile de décider du terme exact à employer pour désigner un débitage en feuillets parallèles à la stratification et en définir la genèse.

J'ai vu maints exemples de roches plus ou moins métamorphiques, du type des phyllades et des phyllites par exemple, se débitant en feuillets strictement parallèles aux strates; cependant, ce débitage y est nettement postérieur à la sédimentation. Un des cas les plus typiques est celui des schistes phylladeux du Lias que j'ai observés entre Loèche et Loèche-les-Bains (Alpes suisses). Ces roches se divisent en feuillets exactement parallèles aux couches sédimentaires; cependant, des lentilles de nature

plus calcaire sont affectées d'une schistosité plus grossière oblique à la stratification; ces lentilles ont été séparées les unes des autres par un étirement considérable, au point que dans les schistes les plus déformables, les joints de schistosité sont devenus parallèles à la stratification ([3]).

Récemment encore, dans la région de Carrare de l'Apennin septentrional (Alpes apuanes), j'ai vu des phyllades à pâte finement cristalline se débitant en feuillets minces parallèles aux strates originelles, au point de faire croire que la schistosité ne s'y est pas développée. Cependant, dans les charnières, de petits plis très serrés, le feuilletage est oblique; il correspond donc bien à un clivage schisteux dans des roches fortement étirées, même là où il est parallèle aux couches.

En divers endroits des Alpes, et dans d'autres chaînes plissées, j'ai observé des dispositions identiques. Un feuilletage parallèle à la stratification n'est donc pas nécessairement contemporain de la sédimentation, bien qu'il rappelle la disposition de la foliation des roches cristallophylliennes. C'est pour cette disposition particulière que j'ai proposé le nom de « pseudofoliation » ([4]).

La question est cependant plus complexe qu'elle ne paraît au premier abord. En effet, au-dessus du front supérieur de schistosité, par le simple effet de l'écrasement des masses sous leur poids aidé par l'influence tectonique, le feuilletage des roches schisteuses en rapport avec la sédimentation tend à se marquer davantage : il y a là un facteur accessoire s'ajoutant au facteur originel; il ne serait guère possible de voir dans le résultat de ces efforts autre chose qu'une disposition en fines strates rendue plus apparente à l'intervention des efforts de plissement, d'où résulte un feuilleté plus net de la roche.

J'ai établi par de multiples observations que, sous le front inférieur de schistosité, le débitage des schistes en feuillets obliques est remplacé par le microplissement ([5]); par le développement des minéraux phylliteux, la matière acquiert une grande déformabilité; au lieu de se briser suivant des joints parallèles délimitant des feuillets de clivage obliques à la stratification, elle se déforme en petits plis (microplis) dont le plan axial est orienté comme le serait un clivage oblique dans une matière de moindre déformabilité. Le microplissement est, en fait, le résultat de deux actions : un écrasement et un laminage intenses de la matière schisteuse avec développement des minéraux phylliteux, ce qui conduit à un débitage en feuillets minces parallèles à la stratification; ces feuillets sont ensuite déformés suivant des microplis qui remplacent le clivage oblique. Le premier feuilletage bien que conforme aux strates n'est cependant pas une stratification; il pourrait être considéré plutôt comme une pseudo-foliation, déformée par la suite en microplissement.

Entre les deux fronts de schistosité, clivage schisteux, pseudo-foliation,

microplissement marchent en général de pair avec le développement du métamorphisme; le microplissement, contrairement aux autres types de déformations intenses, paraissant être plutôt postérieur à l'évolution définitive des roches qu'il affecte.

En conclusion, s'il est facile de distinguer le clivage oblique, ou schistosité vraie, de la stratification, il peut être beaucoup plus délicat d'apprécier la véritable signification d'un débitage en feuillets parallèles à la stratification, lorsqu'on se trouve en présence de roches plissées et plus ou moins transformées par les actions de métamorphisme. En effet, l'écrasement et l'étirement auxquels les roches ont été soumises ont modifié l'arrangement initial de leurs éléments constituants, en même temps que s'y développaient des minéraux de néoformation.

Il n'était pas inutile par conséquent de créer le terme « pseudo-foliation » pour désigner le feuilletage parallèle aux strates dans des roches dont le degré d'évolution, bien que très apparent, ne va pas jusqu'au stade des roches cristallophylliennes.

Conclusion. — La disposition feuilletée de certaines roches peut être due à des causes différentes : clivage schisteux, pseudo-foliation, stratification originelle, sans parler de la foliation des gneiss et des micaschistes. C'est pourquoi l'adjonction du qualificatif « feuilleté » au nom de la roche définie par sa composition lithologique, comme le propose M[me] Rech-Frollo, ne donne pas toute satisfaction. Je crois préférable de créer un nouveau nom pour désigner le débitage en feuillets minces, véritable stratification produite au cours de la sédimentation même; je propose d'appeler ces couches très minces « straticules », la disposition en elle-même s'appelant « straticulation »; ces deux expressions nouvelles seraient à mettre en parallèle avec « strates » et « stratification » du langage classique.

La disposition en « varves » des séries glaciaires ne serait qu'un cas particulier, avec ses caractères propres, de la straticulation.

De cette manière, chacune des dispositions feuilletées des roches sédimentaires serait désignée par une appellation particulière, ce qui évitera des difficultés dans la lecture des textes.

(1) *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1589.

(2) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2021.

(3) P. Fourmarier, *Bull. Soc. Géol. France*, 5e série, **19**, 1949.

(4) P. Fourmarier, *Ann. Soc. Géol. Belgique*, **75**, *Bull.*, p. 181, Liége, 1952.

(5) P. Fourmarier, *Archives des Sciences*, **4**, Genève, 1951.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *The nature of Viruses and the Origin of Life. — Immunity*, by Hideo Moriyama.

2° *Analisis Algebraico*, par Godofredo Garcia et Alfred Rosenblatt.

3° Ministère de l'Agriculture. *Bulletin du Jardin botanique de l'État*. Bruxelles. *Les Rhodophylles du Congo belge d'après les récoltes de* M[me] *Goossens-Fontana*, par Henri Romagnesi.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Existence des représentations intégrales au moyen des points extrémaux dans les cônes convexes.* Note (*) de M. **Gustave Choquet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Soit, dans un espace vectoriel localement convexe, un cône convexe $\mathcal{C}$ de base compacte $\mathcal{B}$, et soit $\mathcal{E}$ l'ensemble des points extrémaux de $\mathcal{B}$. Si $\mathcal{B}$ est métrisable, tout point de $\mathcal{C}$ est la résultante d'au moins une mesure de Radon positive portée par $\mathcal{E}$. Si $\mathcal{B}$ n'est pas métrisable, on a des résultats plus faibles.

Pour les notations : E, $\mathcal{C}$, $\mathcal{B}$, $\mathcal{E}$, φ, $\prec$, et la définition des termes : résultante d'une mesure, mesures équivalentes, on se reportera à une Note précédente ([1]). Toutes les fois que $\mathcal{B}$ sera métrisable, nous le dirons explicitement. Pour tout espace localement compact X, on notera $\mathcal{M}(X)$ le cône des mesures positives sur X, muni de la topologie faible; et par X^0 la partie de $\mathcal{M}(X)$, identifiable à X, constituée par les mesures ponctuelles ε_x. Pour simplifier on posera $\mathcal{M}(\mathcal{B}) = \mathcal{M}$.

On utilisera ici essentiellement deux procédés : la *diffusion* des mesures, et la *stabilisation* des mesures. Certains résultats seront énoncés avec plus d'ampleur qu'il n'en est besoin, à cause de leur intérêt propre.

Définition 1. — Soient E un espace compact, F un espace localement compact. On appelle *diffusion* de $\mathcal{M}(E)$ dans $\mathcal{M}(F)$ toute application $\mu \to \Psi(\mu)$ de $\mathcal{M}(E)$ dans $\mathcal{M}(F)$ telle que $\Psi(a_1\mu_1 + a_2\mu_2) = a_1\Psi(\mu_1) + a_2\Psi(\mu_2)$, quels que soient μ_1, μ_2 et les scalaires a_1, $a_2 \geq 0$, et telle que si $\mu = \sum_1^\infty \mu_n$, on ait $\Psi(\mu) = \sum_1^\infty \Psi(\mu_n)$.

Pour tout fermé X de E, on note Ψ_X la restriction de Ψ à l'ensemble des μ portées par X.

Les diffusions les plus importantes sont continues; on montre que toute application continue de E dans $\mathcal{M}(F)$, considérée comme une application de E^0 dans $\mathcal{M}(F)$, se prolonge d'une façon et d'une seule en une diffusion continue de $\mathcal{M}(E)$ dans $\mathcal{M}(F)$.

LEMME 1. — *Soit* ψ *une application abs. mes.* (²) *de* E *dans* $\mathcal{M}(F)$, *telle que* $\psi(E)$ *soit relativement compact.*

Alors ψ, *considérée comme application de* E^0 *dans* $\mathcal{M}(F)$ *se prolonge d'une façon et d'une seule en une diffusion* Ψ *de* $\mathcal{M}(E)$ *dans* $\mathcal{M}(F)$ *telle que, pour tout compact* K *de* E *sur lequel* Ψ *est continue,* Ψ_K *soit le prolongement continu de* ψ_K.

Si F *est métrisable et si pour tout* $x \in E$ *la mesure* $\psi(x)$ *est portée par une partie abs. mes.* A *de* F, *la mesure* $\Psi(\mu)$ *est aussi portée par* A, *quelle que soit* $\mu \in \mathcal{M}(E)$.

La diffusion Ψ sera appelée le *prolongement naturel* de ψ, et $\Psi(\mu)$ l'*intégrale de* ψ par rapport à μ.

Rappelons maintenant que, pour tout $x \in \mathcal{C}$, $\varphi^{-1}(x)$ n'est autre que l'ensemble des $\mu \in \mathcal{M}$ de résultante x; comme φ est continue, φ^{-1} est semi-continue sup.; si $\mathcal{B}$ est métrisable, $\mathcal{M}$ est également métrisable, et pour toute métrique sur $\mathcal{M}$, le diamètre $\Delta(x)$ de $\varphi^{-1}(x)$ est une fonction s. c. sup. de x; en particulier, pour tout $\lambda > 0$, l'ensemble $\mathcal{E}_\lambda$ des $x \in \mathcal{B}$ tels que $\Delta(x) < \lambda$ est ouvert.

LEMME 2. — *Soit* ψ *une application abs. mes. de* $\mathcal{B}$ *dans* $\mathcal{M}$, *telle que l'on ait* $\varphi \circ \psi =$ *identité; autrement dit supposons que* $\psi(x) \in \varphi^{-1}(x)$ *pour tout* $x \in \mathcal{B}$.

Si Ψ *est la diffusion de* $\mathcal{M}$ *dans* $\mathcal{M}$ *qui prolonge naturellement* ψ, *pour toute* $\mu \in \mathcal{M}$ *les résultantes de* μ *et* $\Psi(\mu)$ *sont identiques.*

Ce lemme fournit, dans le cas où $\mathcal{B}$ est métrisable, un moyen puissant de construction de mesures équivalentes à une mesure donnée.

Définition 2. — Soient A et B deux parties disjointes abs. mes. de $\mathcal{B}$. On dit que A *est évitable à l'aide de* B, et l'on note $(A|B)$, si pour toute mesure $\mu \neq 0$ portée par A, il existe une $\mu' \sim \mu$ telle que $\mu'(A) = 0$ et $\mu'(B) \neq 0$.

On dit simplement que A est *évitable* si $\left(A \middle| \complement A\right)$.

Il est immédiat que la condition $(A|B)$ équivaut à ce que pour toute $\mu \neq 0$ portée par A, il existe une $\mu' \sim \mu$ telle que $\mu'(B) \neq 0$. (Utiliser le théorème de Zorn ou une construction de caractère transfini.)

On peut remarquer aussi que lorsque $(A|B)$, toute $\mu \in \mathcal{M}$ est équivalente à une μ' telle que $\mu'(A) = 0$ et telle que la restriction de μ' à $\complement(A \cup B)$ soit stable (*voir* définition 3) relativement à $\complement(A \cup B)$.

LEMME 3. — 1° *Si* $(A_n|B)$ *pour* $n = 1, 2, \ldots$, *et si* $A = \bigcup A_n$, *on a* $(A|B)$;

2° *Si* $(A|B)$ *et* $(B|C)$ *avec* $A \cap C = 0$, *on a aussi* $(A|C)$;

3° *Si* $(A|(B \cup C))$ *et* $(B|C)$, *on a aussi* $((A \cup B)|C)$.

LEMME 4. — *Lorsque* $\mathcal{B}$ *est métrisable, pour que* $(A|B)$ *il faut et il suffit que* $(\{x\}|B)$ *pour tout* $x \in A$ [*ceci revient encore à dire que pour tout* $x \in A$, *il existe* $\mu \in \varphi^{-1}(x)$ *telle que* $\mu(B) \neq 0$].

La métrisabilité de $\mathcal{B}$ est utilisée pour démontrer que si $(\{x\}|B)$ pour tout $x \in A$, il existe une application ψ abs. mes. de A dans $\mathcal{M}$ telle que $\varphi \circ \psi =$ identité et $\mu_x(B) \neq 0$ pour tout $x \in A$ (où $\mu_x = \psi(x)$).

COROLLAIRE. — *Pour toute métrique sur* $\mathcal{M}$ *et pour tout* $\lambda > 0$, *il existe un* $\varepsilon > 0$ *tel que pour tout* A *de diamètre* $< \varepsilon$, *on ait* $\left(\left(A \cap \complement\right) \mathcal{E}_\lambda \middle| \left(\complement A\right)\right)$.

Définition 3. — On dit qu'une $\mu \in \mathcal{M}$ est *stable* relativement à une partie abs. mes. A de $\mathcal{B}$ si μ et toutes les mesures équivalentes à μ sont portées par A.

LEMME 5. — *Pour tout compact non vide* X *de* $\mathcal{B}$ *et pour tout entourage* W *de la structure uniforme de* $\mathcal{B}$, *il existe un compact* $X' \subset X$ *avec* $X' \neq X$, *et un ouvert* ω *de* $\mathcal{B}$, *tels que :* 1° $X \subset (X' \cup \omega)$; 2° ω *soit petit d'ordre* W; 3° *Toute mesure* μ *stable relativement à* X *soit équivalente à une mesure de la forme* $\mu' + \sum_1^\infty \mu_n$, *où* μ' *est stable relativement à* X', *et chaque* μ_n *stable relativement à* ω.

On peut prendre pour ω un ouvert quelconque petit d'ordre W et contenant un point extrémal quelconque x_0 de l'enveloppe convexe fermée de X; on prend ensuite $X' = \complement_X V$ où V est un voisinage ouvert suffisamment petit de x_0.

COROLLAIRE. — *Pour tout entourage* W *de la structure uniforme de* $\mathcal{B}$, *il existe un recouvrement de* $\mathcal{B}$ *par des ouverts petits d'ordre* W, *tels que toute mesure* μ *sur* $\mathcal{B}$ *soit équivalente à une mesure de la forme* $\sum_1^\infty \mu_n$ *où chaque* μ_n *est stable relativement à un ouvert de recouvrement.*

Lorsque $\mathcal{B}$ est métrisable on peut imposer en outre au recouvrement d'être dénombrable.

LEMME 6. — *Lorsque* $\mathcal{B}$ *est métrisable, pour tout* $\lambda > 0$ *toute famille* μ *sur* $\mathcal{B}$ *est équivalente à une mesure de la forme* $\sum_1^\infty \mu_n$, *où chaque* μ_n *est stable relativement à* $\mathcal{E}_\lambda$.

C'est une conséquence presque immédiate des collaires des lemmes 4 et 5.

Du lemme 6 on déduit le théorème suivant par un facile passage à la limite :

THÉORÈME 1. — *Si la base compacte* $\mathcal{B}$ *du cône* $\mathcal{C}$ *est* métrisable, *tout point de* $\mathcal{C}$ *est la résultante d'*au moins *une mesure* μ *portée par l'ensemble* $\mathcal{E}$ *des points extrémaux de* $\mathcal{B}$.

Dans une prochaine Note, nous étudierons le cas où $\mathcal{B}$ n'est pas métrisable, et les particularités qui se produisent lorsque $\mathcal{C}$ est réticulé.

(*) Séance du 6 août 1956.

(1) G. CHOQUET, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 555.

(2) Une application ψ de E compact dans F loc. compact est dite absolument mesurable

si pour toute μ sur E et tout $\varepsilon > 0$, il existe un compact K de E tel que $\mu\left(\complement K\right) < \varepsilon$ et tel que la restriction de μ à K soit continue. On définit de même les parties abs. mes. de E. Par la suite les ensembles considérés seront toujours supposés abs. mes., sauf mention explicite du contraire.

ASTROPHYSIQUE. — *Les densités électroniques de* 8 *nébuleuses gazeuses déduites du rapport d'intensité des raies de* [OII]. Note de M. **Henri Andrillat**, présentée par M. André Danjon.

La mesure du rapport d'intensité des raies de [OII] est en bon accord avec la valeur théorique de ce rapport déduite de la température et de la densité électroniques de la nébuleuse. Dans le cas de la nébuleuse de la Lyre, on trouve une densité électronique relativement faible (10^3), en bon accord avec la brillance énergétique de la raie H_β et la discontinuité de Balmer observées.

La proximité spectrale des deux raies de [OII] à 3 726 et 3 729 Å permet la mesure précise de leur rapport d'intensité par spectrophotométrie photographique. Les spectres ont été pris en février, mars et juin 1956, à l'aide du spectrographe à un prisme, ouvert à f : 3,5, monté sur le télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute Provence. Les plaques Kodak IIaO et 103aO étaient étalonnées au photomètre à pénombre, à la lumière de la lampe à vapeur de mercure qui fournit une raie à 365 mμ, bien utilisable pour la mesure du rapport étudié. La seule difficulté technique provient de la petite dispersion du spectrographe; si les pointes des deux raies sont toujours bien séparées sur les enregistrements microphotométriques, les bases des raies se chevauchent ce qui ne présente d'ailleurs qu'un inconvénient très secondaire pour la mesure du rapport d'intensité.

En général, le rapport $r = I_{3729}/I_{3726}$ est de l'ordre de 1/2. Seaton (1) a donné son expression théorique

$$(1)\qquad r = 1,5\,\frac{1 + 3,3\,x}{1 + 10,5\,x},$$

avec

$$(2)\qquad x = 10^{-2}\,\frac{N_e}{T_e^{\frac{1}{2}}}.$$

Cette valeur théorique de r dépend relativement peu de T_e qui peut s'échelonner entre 1.10^4 et 2.10^4, mais est plus sensible à la valeur de N_e, en général de l'ordre de 10^4. Le tableau ci-après présente les résultats : il compare, pour une nébuleuse donnée, la valeur mesurée, r_{mes}, du rapport I_{3729}/I_{3726} à la valeur théorique, r_{th}, calculée par M. J. Seaton (1), sauf pour N. G. C. II 2 149 où r a été calculé à l'aide des formules (1) et (2) et des données photoélectriques de W. Liller et L. H. Aller (2). Certaines mesures d'Aller (3) sont données à titre de comparaison dans la colonne r (Aller).

L'accord est satisfaisant entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques de r.

Nébuleuse (N. G. C.).	r_{mes}.	r (Aller).	r_{th} (Seaton).
II 2149	0,78		0,77
2392	0,47	0,46	0,52
6210	0,51 et 0,54	0,46	0,50
6543	0,51	0,49	0,53
6572	0,46	0,45	0,50
7027	0,47	0,47	0,49
Orion	0,53 et 0,54		0,52

La nébuleuse de la Lyre. — Dans le cas de la nébuleuse N. G. C. 6 720, les deux raies de [OII] ont même intensité, ce qui constitue une particularité de cette nébuleuse. Les mesures correspondent à une petite plage située dans la partie sud et brillante de l'anneau.

La formule (1) peut aussi s'écrire

$$x = \frac{1,5 - r}{10,5r - 4,95}. \tag{3}$$

Avec $r = 1$, on trouve $x = 10^{-2}\,N_e/T_e^{1/2} = 0,09$.

Bien qu'il n'existe pas de détermination précise de la température électronique T_e de la nébuleuse de la Lyre, on s'accorde généralement à admettre la valeur 10 000°. On obtient alors : $N_e = 9.10^2$.

La formule suivante permet alors d'obtenir la valeur théorique de la discontinuité de Balmer :

$$D = \log_{10}\frac{i_-(\mathrm{H}) + 0,55\pi i_-(\mathrm{He\,II}) + (1 + 0,6.10^{-4}N_e)^{-1}i(2q)}{i_+(\mathrm{H}) + 0,55\pi i_+(\mathrm{He\,II}) + (1 + 0,6.10^{-4}N_e)^{-1}i(2q)}.$$

Les intensités des spectres continus, dus à la recombinaison de l'hydrogène, de l'hélium et à l'émission des paires de photons, ont de part et d'autre de la discontinuité de Balmer les valeurs $i_-(\mathrm{H})$; $i_+(\mathrm{H})$; $i_-(\mathrm{HeII})$; $i_+(\mathrm{HeII})$; $i(2q)$, calculées par M. J. Seaton [4] en fonction de T_e. La quantité π représente le rapport $I(\mathrm{HeII}\,4\,686)/I(H_\beta\,4\,861)$ égal à l'unité dans le cas de la nébuleuse de la Lyre. On obtient numériquement $D_{\text{théorique}} = 0,73$. Lors d'une étude expérimentale de la discontinuité de Balmer des nébuleuses [5], on a trouvé pour la nébuleuse de la Lyre

$$D_{\text{mesuré}} = 0,77 \pm 0,05.$$

Plus récemment, W. Liller [6] a mesuré la brillance énergétique de N. G. C. 6 720 pour la raie H_β et a trouvé $\log S_\beta = -2,44$. Liller et Aller [2] posent

$$S_\beta = 7,37.10^{-20}\frac{N_i N_e}{T_e^{\frac{3}{2}}} b_4(T_e)\,D\,e^{X_n}. \tag{5}$$

où

$$D = 3d\left(1 - \frac{d}{A} + \frac{d^2}{3A^2}\right), \tag{6}$$

A est le rayon extérieur et d l'épaisseur de l'anneau, les autres notations étant habituelles.

La densité N_e que l'on déduit de la mesure de S_β dépend donc de la distance adoptée pour la nébuleuse, puisque, expérimentalement, les quantités A et d sont seulement des mesures angulaires.

Une récente évaluation des distances des nébuleuses planétaires (7) situe la nébuleuse de la Lyre à 390 parsecs et, de $\log S_\beta = -2{,}44$, on déduit : $N_e = 8{,}3.10^2$. L'accord est bon avec la valeur déduite du rapport des intensités des raies de [OII]. M. J. Seaton (8) pense que les désaccords systématiques entre les densités électroniques obtenues à partir des intensités des raies et celles obtenues à partir des brillances énergétiques proviennent d'une mauvaise évaluation des distances. Il semble bien en effet que les distances de L. Berman (9) généralement adoptées soient systématiquement trop grandes; dans le cas de la nébuleuse de la Lyre notamment, la distance de 1640 parsecs (Berman) conduit avec la même valeur de la brillance, à la densité électronique 4.10^2.

(1) *Annales d'Astrophysique*, **17**, 1954, p. 74.
(2) *Astrophysical Journal*, **120**, 1954, p. 48.
(3) L. H. Aller, C. W. Ufford et J. H. Van Vleck, *Astrophysical Journal*, **109**, 1949, p. 42.
(4) Communication privée.
(5) D. Barbier et H. Andrillat, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 1099, et H. Andrillat, *Thèse*, Paris. *Supplément Annales Astrophysique* N° **1**, 1955.
(6) *Astrophysical Journal*, **122**, 1955, p. 240.
(7) I. S. Shklovsky, *Astronomical Journal U.R.S.S.*, **33**, 1956, p. 222.
(8) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1592.
(9) *Lick Observatory Bulletin*, **18**, 1937, p. 73.

SEMI-CONDUCTEURS. — *Lumière de recombinaison par l'intermédiaire de pièges dans le germanium.* Note (*) de M. **Claude Benoit à la Guillaume**, présentée par M. Louis de Broglie.

La recombinaison des paires électron-trou dans le germanium peut s'effectuer, soit directement, ce qui conduit à une émission infrarouge vers 1,8 μ (1), (2), soit par l'intermédiaire de pièges [processus dit de Shockley-Read-Hall (3), (4)]. Nous avons mis en évidence et étudié l'émission infrarouge relative à ce second processus.

1. Relation entre les intensités des émissions directe et indirecte. — Considérons une jonction n-p où l'on injecte une densité de trous p_0 très supérieure à

la densité des porteurs à l'équilibre dans la région n. Ox étant une direction perpendiculaire à la jonction, le courant de trous vaut

$$J_p = -D\frac{\partial p}{\partial x} \quad \text{et} \quad \frac{\partial J_p}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial t} = -Ap^2 - Bp.$$

Le terme $-Ap^2$ correspond à la recombinaison directe, processus bimoléculaire et le terme $-Bp$ à la recombinaison indirecte.

La recombinaison directe étant entièrement radiative l'intensité de l'émission directe vaut

$$N_1 = A\int_0^\infty p^2\,dx.$$

La recombinaison indirecte n'est que partiellement radiative. Soit η le rendement radiatif de ce processus. L'intensité de l'émission indirecte vaut

$$N_2 = \eta B\int_0^\infty p\,dx.$$

On aboutit à la relation entre N_1 et N_2 :

$$N_1 = \beta^3 + 3\beta^2,$$
$$N_2 = 2\eta\beta,$$

β étant un paramètre dépendant de p_0.

2. Dispositif expérimental. — *a. Source.* — On utilise un spécimen de Ge de type n (résistivité $\sim 1\,\Omega/\text{cm}$, durée de vie $\sim 100\,\mu\text{s}$) taillé en forme de sphère de Weierstrass [5] et muni d'une jonction à l'indium ou à l'aluminium au point de Weierstrass (*fig.* 1). Un couple cuivre-constantan est placé sur la jonction.

b. Cryostat. — Le spécimen est monté dans un cryostat métallique, sur une tige de cuivre munie d'un enroulement chauffant permettant d'ajuster la température (*fig.* 2). Les mesures sont faites entre -200°C et la température ambiante.

c. On utilise un spectrographe double Kipp et une cellule au PbS. Le spécimen est alimenté en signaux carrés à 125 p/s. Le signal fourni par la cellule est repris par un amplificateur sélectif à détection synchrone.

3. Résultats expérimentaux. — La figure 3 donne la répartition spectrale de l'émission obtenue à la température de l'azote liquide. Le maximum de l'émission indirecte se situe vers $2,45\,\mu$, ce qui situe les pièges vers 0,53 eV en dessous de la bande de conduction, en bon accord avec les expériences de R. N. Hall [6]. Dans le spécimen envisagé, les pièges sont probablement dus au cuivre.

On a mesuré N_1 et N_2 pour différentes valeurs de l'intensité du courant dans le spécimen et à différentes températures. Sur la figure 4, on a porté $\log N_2$ en fonction de $\log N_1/N_2$, à une température donnée (courbe A), et $\log 2\beta$ en fonction de $\log(\beta^3 + 3\beta^2)/2\beta$ (courbe B). On constate que les deux courbes

sont superposables par une translation dont la composante suivant Ox donne $\log \eta$. En fait, l'indétermination est assez grande et l'on peut affirmer que

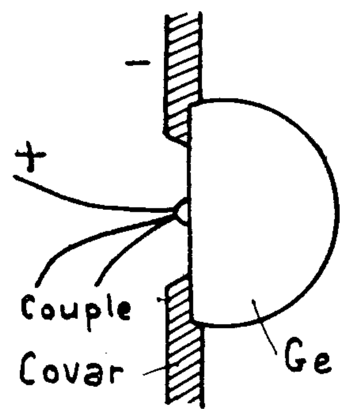


Fig 1

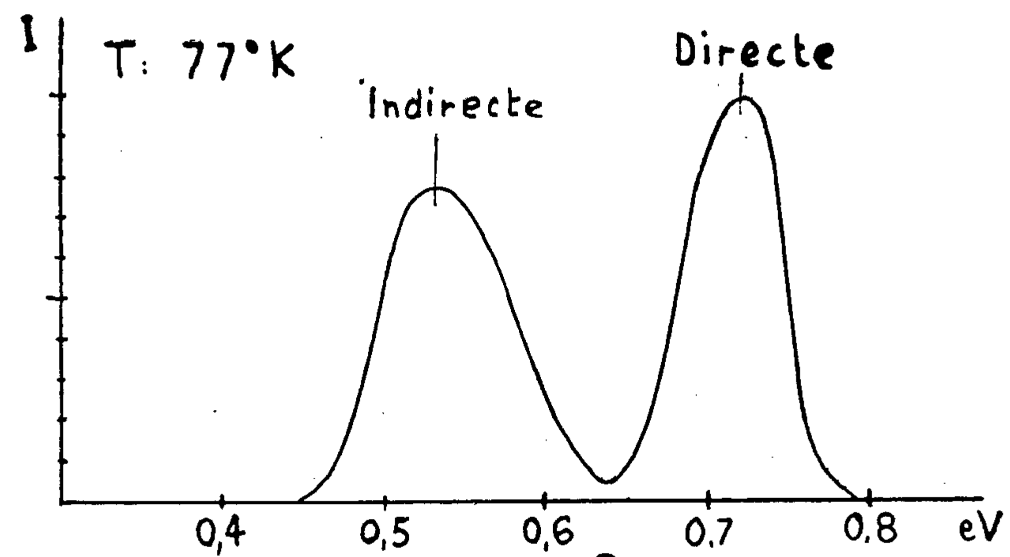


Fig 3

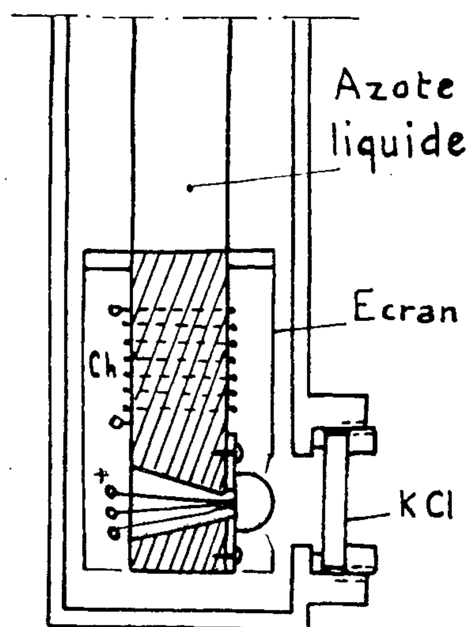


Fig 2

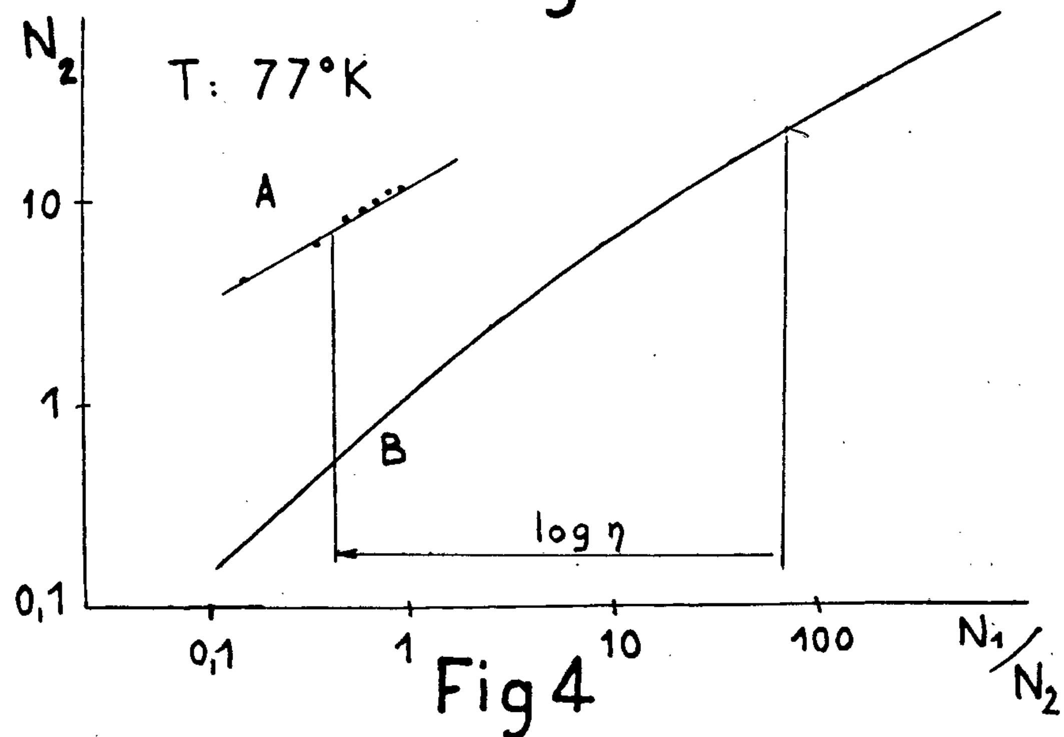


Fig 4

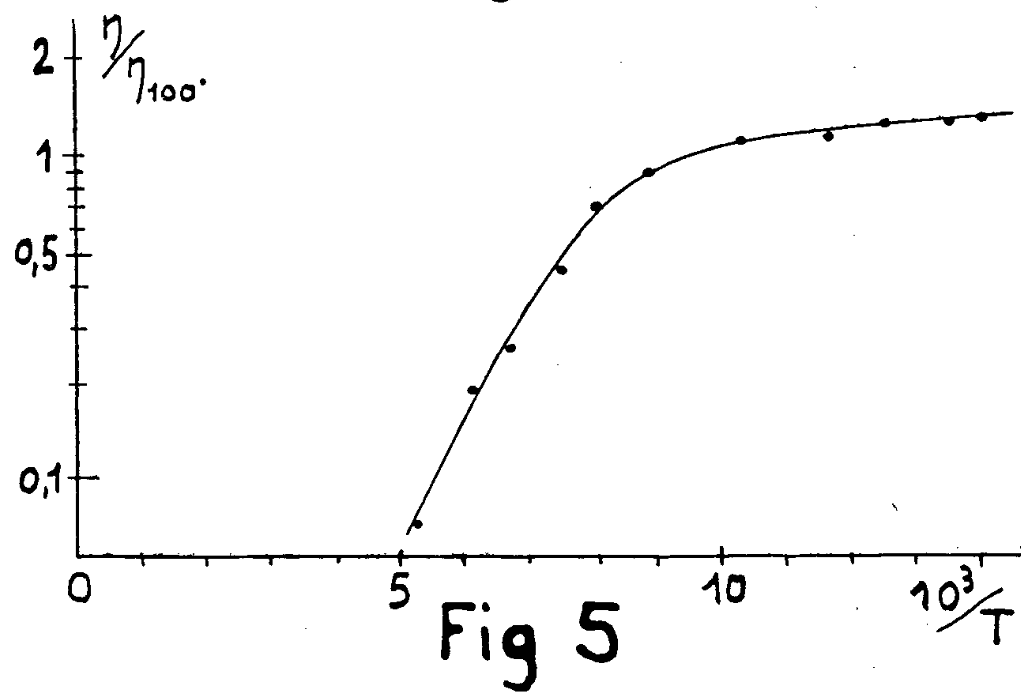


Fig 5

$\eta < 0{,}01$. Par contre, on atteint avec plus de précision la variation de η en fonction de la température, en admettant que, pour un courant donné dans le

spécimen, le rendement d'injection de trous dépend peu de la température. La figure 6 montre que η décroît très vite avec T. En fait, on n'observe plus d'émission indirecte au-dessus de 200° K.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) J. R. HAYNES et H. B. BRIGGS, *Phys. Rev.*, **86**, 1952, p. 647.

(2) R. NEWMAN, *Phys. Rev.*, **91**, 1953, p. 1313.

(3) W. SHOCKLEY et W. T. REED, *Phys. Rev.*, **87**, 1952, p. 835.

(4) R. N. HALL, *Phys. Rev.*, **83**, 1951, p. 228.

(5) C. BENOIT À LA GUILLAUME, *D. E. S.*, février 1954.

(6) *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 387.

MAGNÉTISME. — *Sur les propriétés magnétiques de l'europium métallique (Étude préliminaire)*. Note (*) de Mlle **CHARLOTTE HENRY LA BLANCHETAIS** et M. **FÉLIX TROMBE**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La plupart des métaux des terres rares actuellement étudiés sont paramagnétiques et suivent la loi de Curie-Weiss dans un large intervalle de températures. Le moment que l'on détermine est, en général, celui de l'ion trivalent. Au-dessous du domaine paramagnétique, certains métaux présentent des propriétés exceptionnelles : ferromagnétisme du gadolinium (1), (2), antiferromagnétisme et ferromagnétisme du dysprosium (3), (4), (5), ferromagnétisme de l'erbium (6).

Pour les deux éléments voisins du gadolinium, le terbium, d'une part, et l'europium, existe l'étude magnétique faite par W. Klemm et H. Bommer (1937) (7), non sur un métal compact mais sur un mélange inséparable de métal rare à l'état très divisé et d'une gangue de chlorure alcalin. Sur de tels mélanges, les déterminations de structure faite par les auteurs précédents s'avèrent très satisfaisantes mais les mesures magnétiques, en particulier à basse température, peuvent être aberrantes (cas du dysprosium et de l'erbium).

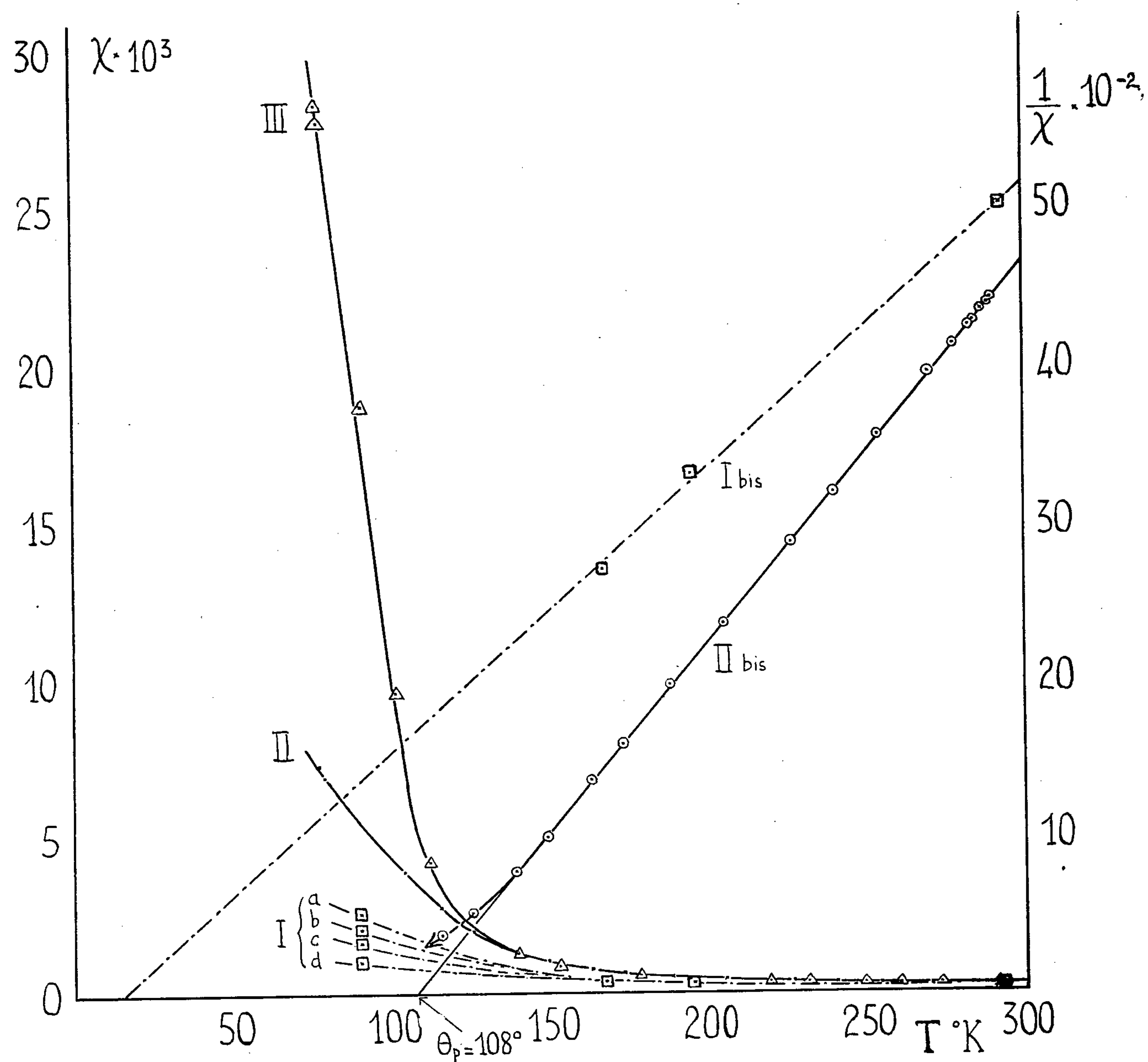
Les mesures de Klemm et Bommer sur l'europium [*figure*, courbe I : $\chi = f(T)$, et I *bis* : $1/\chi = f(T)$] montrent l'existence d'un domaine paramagnétique, avec un point de Curie à $+15^\circ$ K et un moment conventionnel de 8,3 μ_B. Ce moment, comme l'indiquent les auteurs, n'est pas très différent de celui de Gd^{+++} (7,9 μ_B), ce qui conduit à admettre que l'europium métallique est constitué d'ions bivalents. A 90° K existent des phénomènes de saturation d'importance relativement faible [courbe I, *a* (540 Oe), *b* (1060 Oe), *c* (2050 Oe), *d* (H ∞)].

Nous avons entrepris l'étude thermomagnétique, entre l'azote liquide et la température ordinaire, de divers échantillons préparés à l'état *fritté* ou *fondu*, à partir d'alliages cadmium-europium (8). Les plus purs de ces échantillons

contiennent environ 0,5 % de silicium, moins de 0,3 % de gadolinium et de faibles traces de fer.

On obtient les résultats suivants [*figure*, courbes II : $\chi = f(T)$, pour $H_e = 6350$ Oe; II *bis* : $1/\chi = f(T)$, pour 6350 Oe et III : $\chi = f(T)$, pour $H_e = 1025$ Oe].

La susceptibilité à 20°C est égale à 224.10^{-6}, valeur un peu supérieure à celle donnée par Klemm et Bommer (200.10^{-6}). L'étude thermomagnétique



dans 6350 et 1025 Oe montre que l'europium est paramagnétique au-dessus de 140°K (courbes II et III); la représentation en $1/\chi$ et T (courbe II *bis*) donne une excellente droite de Weiss avec un point de Curie θ_p à $+108$°K. Le moment conventionnel correspondant est de $7,12\,\mu_B$, se rapprochant, par défaut, du moment de Eu^{++} ou Gd^{+++}, $7,9\,\mu_B$.

Au-dessous de 104°K, des phénomènes de saturation apparaissent; ils sont très importants à la température de l'azote liquide. Il semble que le point de

Curie ferromagnétique de l'europium soit situé au voisinage de 90°K; mais nous ne donnons encore cette valeur qu'à titre indicatif.

En résumé, cette étude préliminaire fait apparaître un ferromagnétisme de l'europium dans un domaine de températures qui semble normal, son point de Curie paramagnétique étant situé à + 108° K. Le décalage considérable (de l'ordre de 200°) qui existe entre les points de Curie du gadolinium (289° K) et de l'europium ($\sim$ 90° K) peut apparaître élevé, étant donné que l'europium métallique semble constitué en majeure partie d'ions Eu^{++}, de même configuration électronique que Gd^{+++}. Il pourrait s'expliquer en invoquant les arguments déjà donnés par Klemm pour rendre compte des faibles valeurs qu'il avait trouvées, à basse température. Ces arguments sont basés essentiellement sur la différence de structure entre les deux métaux : l'europium, qui possède une densité anormalement faible dans la série des terres rares (d_{Eu} : 5,24, d_{Gd} : 7,95), cristallise dans le système cubique centré (8 voisins), avec des distances entre atomes notablement plus grandes que celles du gadolinium (système hexagonal compact, 12 voisins). Il s'ensuit que les interactions entre porteurs de moments magnétiques sont plus faibles dans le cas de l'europium, ce qui entraîne un abaissement de la température de Curie.

(*) Séance du 13 août 1956.

(1) G. URBAIN, P. WEISS et F. TROMBE, *Comptes rendus*, **200**, 1935, p. 2132.

(2) F. TROMBE, *Annales de Physique*, 11e série, **7**, 1937.

(3) F. TROMBE, *Comptes rendus*, **221**, 1945, p. 19, et **236**, 1953, p. 591.

(4) F. TROMBE, *Journal des recherches du C. N. R. S.*, **23**, 1953.

(5) J. C. ELLIOTT, S. LEGVOLD et F. H. SPEDDING, *Phys. Rev.*, **94**, 1954, p. 1143.

(6) S. LEGVOLD, F. H. SPEDDING, F. BARSON et J. F. ELLIOTT, *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 1953, p. 129.

(7) *Z. anorg. Chem.*, **231**, 1937, p. 138.

(8) F. TROMBE, *Comptes rendus*, **206**, 1938, p. 1380.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur une méthode de discrimination des particules chargées dans les émulsions nucléaires par révélation physique*. Note (*) de M. **PIERRE CÜER**, Mlle **CHRISTIANE GÉGAUFF** et M. **JEAN-PIERRE LONCHAMP**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a cherché à discriminer entre particules chargées dans les émulsions nucléaires par le développement physique. Grâce à un développement chimique très court précédant le développement physique (Rzymkowski) et le fixage, on a réussi à bien distinguer les α des tritons sur des C2 Ilford de 50 à 100 μ chargées au Li exposées à un flux de neutrons lents d'une source Ra-Be.

D'après les idées de P. Cüer expérimentées par R. Schmitt et P. Cüer (1) les images latentes de différentes radiations dans les émulsions nucléaires se différencient selon l'énergie spécifique dépensée, par le

nombre et les dimensions des amas argentiques principalement en surface des grains.

D'après Arens et Eggert ([2]), le dépôt d'Ag pendant le développement physique est fonction du nombre de germes, d'autant plus abondant que les germes sont plus nombreux. La dimension des germes n'intervient qu'en deuxième lieu.

On pouvait donc supposer qu'un développement physique convenable pourrait fournir une méthode de discrimination plus efficace que le développement chimique au moins dans les cas où l'image est très dispersée. Dans le programme général de photographie corpusculaire du Laboratoire, nous avons essayé la technique du développement physique pour discriminer entre différentes particules chargées. A notre connaissance, le développement physique n'avait été essayé précédemment que par N. W. Curtis et L. S. Osborne ([3]), en 1949, pour les émulsions nucléaires sans applications depuis.

Un des grands désavantages du développement physique réside dans l'instabilité des révélateurs qui déposent spontanément de l'Ag au bout de temps relativement court. Après plusieurs essais, notamment avec la solution d'Odell, nous avons choisi le révélateur de J. Rzymkowski ([4]) bien stabilisé pour notre propos, grâce au système redox quinone-hydroquinone. La solution reste claire pendant 5 à 6 h. Le fixage avant développement entraîne toujours une légère attaque de l'image latente même lorsqu'il est effectué à pH alcalin. Tenant compte de la faible dimension des amas d'image latente dans les émulsions nucléaires, pour préserver l'intégralité de l'image latente, nous avons choisi le développement avant fixage comme technique de travail.

Sur des émulsions C 2 et G 5 Ilford de 10 à 20 μ des plages α, β, et lumière de densités photométriques équivalentes après développement avec « ID 19 » sont considérablement différenciées par le développement physique. Les plages α présentent des densités équivalentes au témoin avec des traces α continues alors que les plages β ou celles d'expositions à la lumière sont considérablement affaiblies.

Ce résultat est extrêmement favorable pour la discrimination, mais les temps exigés par le développement physique sont très longs (24 h et plus). Un grossissement préalable des amas s'imposait pour diminuer la durée du développement physique et rendre la méthode pratique. Un sous-développement chimique très court, mais suffisant, solvant ou non, avec un révélateur très dilué au glycin ou au génol hydroquinone nous a permis d'atteindre ce but sans nuire au résultat discriminatoire. La durée de développement physique peut ainsi être abaissée de 24 à 5 h.

Après la mise au point de la technique expérimentale par les densités globales de différentes radiations, nous avons étendu le processus à des

traces individuelles de particules de charges différentes. Comme technique standard commune dans ces essais, nous avons fait appel à la réaction $^{6}Li(n, \alpha)t$. Des plaques Ilford C 2 de 50 à 100 μ chargées au citrate de Li sont exposées à une source de Ra-Be de 300 mC. Ces plaques sont ensuite soumises à un prédéveloppement chimique de courte durée et lavées pendant 12 h avant le développement physique. Des révélateurs chimiques dilués au glycin, à l'amidol ou au génol-hydroquinone (type ID 19) donnent

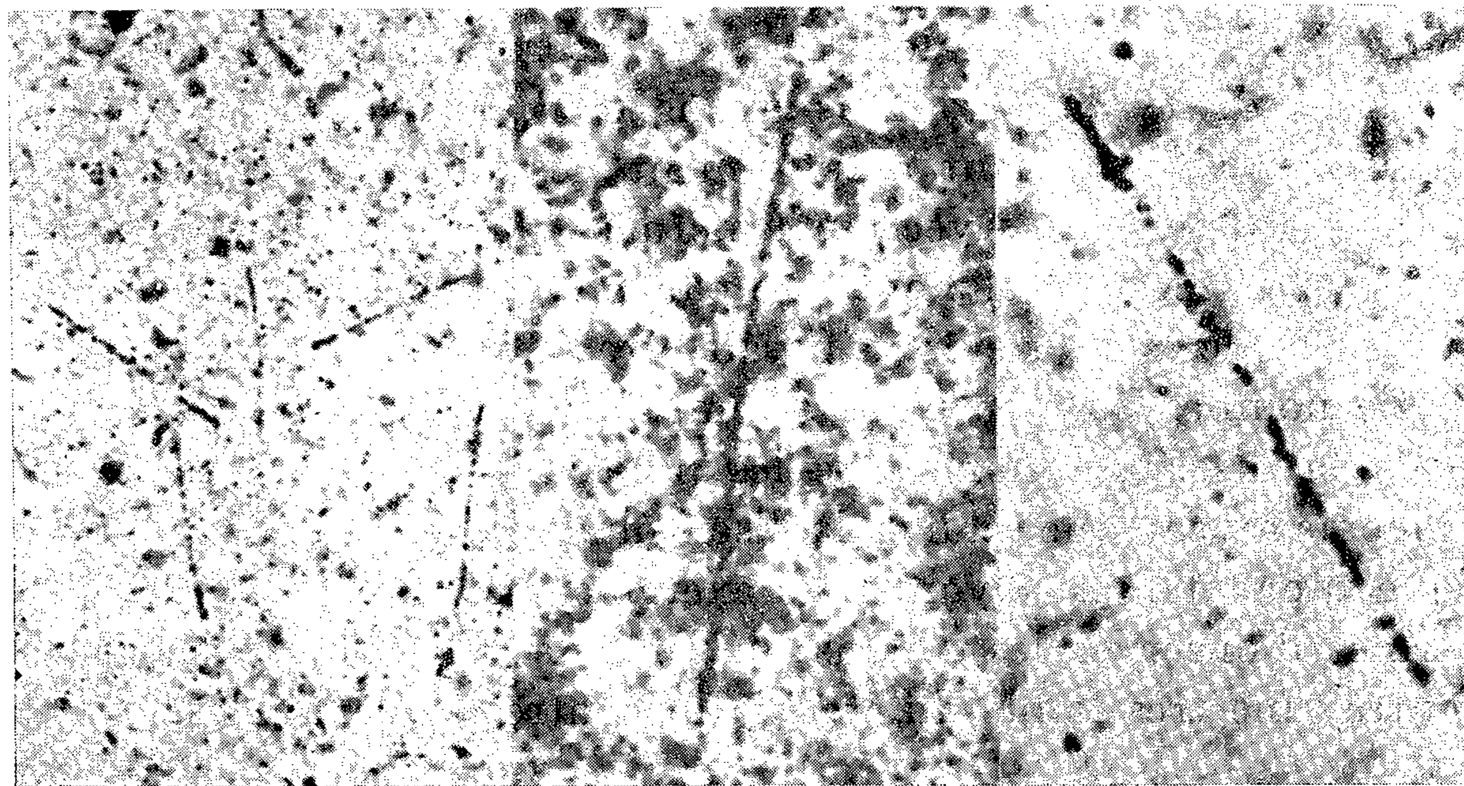


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Plaque Ilford C 2 chargée au citrate de Li, exposée aux neutrons lents de Ra-Be, 300 mC.
Méthode de développement. — Révélateur chimique : Génol : 0,3 g/l; SO_3Na_2 : 10 g/l; Hydroquinone : 1,2 g/l; CO_3Na_2 : 6 g/l; KBr : 0,5 g/l. Dilué 1/10e.
Développement 5 mn, lavage 12 h, développement physique (solution de Rzymkowski) 1 h 30, fixage.
On distingue trois $\alpha + t$ de la réaction $^{6}Li(n, \alpha)\, t$ et 2 protons. Les α sont continues, les protons et les tritons discontinus. G ~ 400.

Fig. 2.— La même plaque avec développement chimique normal avec « ID 19 » (20 mn). La trace est continue. On ne peut pas déterminer s'il s'agit d'un proton ou d'une $\alpha + t$. Le voile γ est important. G ~ 1400.

Fig. 3. — La même plaque que (1). Détail d'une trace $\alpha + t$ à plus fort grossissement. La trace α est un peu plus épaisse que le triton. Il y a tendance ici à la discrimination ultime cherchée par la largeur. G ~ 1400.

des résultats presque équivalents, 7 à 8 mn de développement chimique représentent un maximum. Au bout de ce temps, on voit apparaître les traces et on retrouve le nivellement bien connu propre au développement chimique solvant. Le développement physique seul ne fait apparaître que les α et les fins de tritons. On peut faire varier le prédéveloppement en fonction du résultat désiré. Une bonne technique pour l'obtention de α et de tritons bien discriminés consiste en 6 mn de développement, lavage 12 h, développement physique 1 h 30 à 3 h et fixage. Le temps de développement chimique est court par rapport à la vitesse de pénétration du révélateur au-delà de 50 μ d'épaisseur. Même pour cette épaisseur, nous

avons employé, pour obtenir une meilleure homogénéité la technique d'imprégnation à froid pour le prédéveloppement. Pour des émulsions d'épaisseur supérieure à 100 μ, l'homogénéité du développement physique n'est plus reproductible avec cette technique.

Une statistique portant sur une plaque Ilford D 1 (émulsion la plus discriminatoire pour les particules étudiées) chargée au Li exposée aux neutrons et développée normalement chimiquement (ID 19, 15 mn) a donné une discrimination α-tritons dans ∼ 45 % des cas. Dans une émulsion C 2, 50 μ (normalement peu discriminatoire), traitée comme nous venons de le décrire, nous avons 60 % des cas bien discriminés. Les émulsions G 5 donnent actuellement des résultats moins favorables et moins reproductibles. Avec cette méthode, la discrimination particules-voile γ est supérieure à celle obtenue par développement chimique normal, mais un voile de ∼ 30 rœntgen paraît être la limite pour la visibilité des traces. Ce nombre indique très nettement en accord avec [1] que le problème de la discrimination entre les particules individuelles ne se situe pas au même niveau que celui de la discrimination γ-particules. Le processus chimique tangent non solvant, par exemple, de P. Cüer et H. Braun [5], qui permet d'observer les α dans un fond de ∼ 30 000 rœntgen fournit, par contre, une très faible différenciation entre les particules.

(1) Séance du 6 août 1956.

(1) P. Cüer, *Sc. et Ind. Phot.*, 21, 1950, p. 161; P. Cüer et R. Schmitt, *Proc. R.P.S. Cent. Conf. London*, 1953, p. 28, et *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 283.

(2) J. Eggert, *Helv. Chem. Acta*, 30, 1947, p. 2114-2119.

(3) *Phys. Rev.*, 2, n° 75, 8, 1949, p. 1327.

(4) *S.I.P.*, 21, 1950, p. 43.

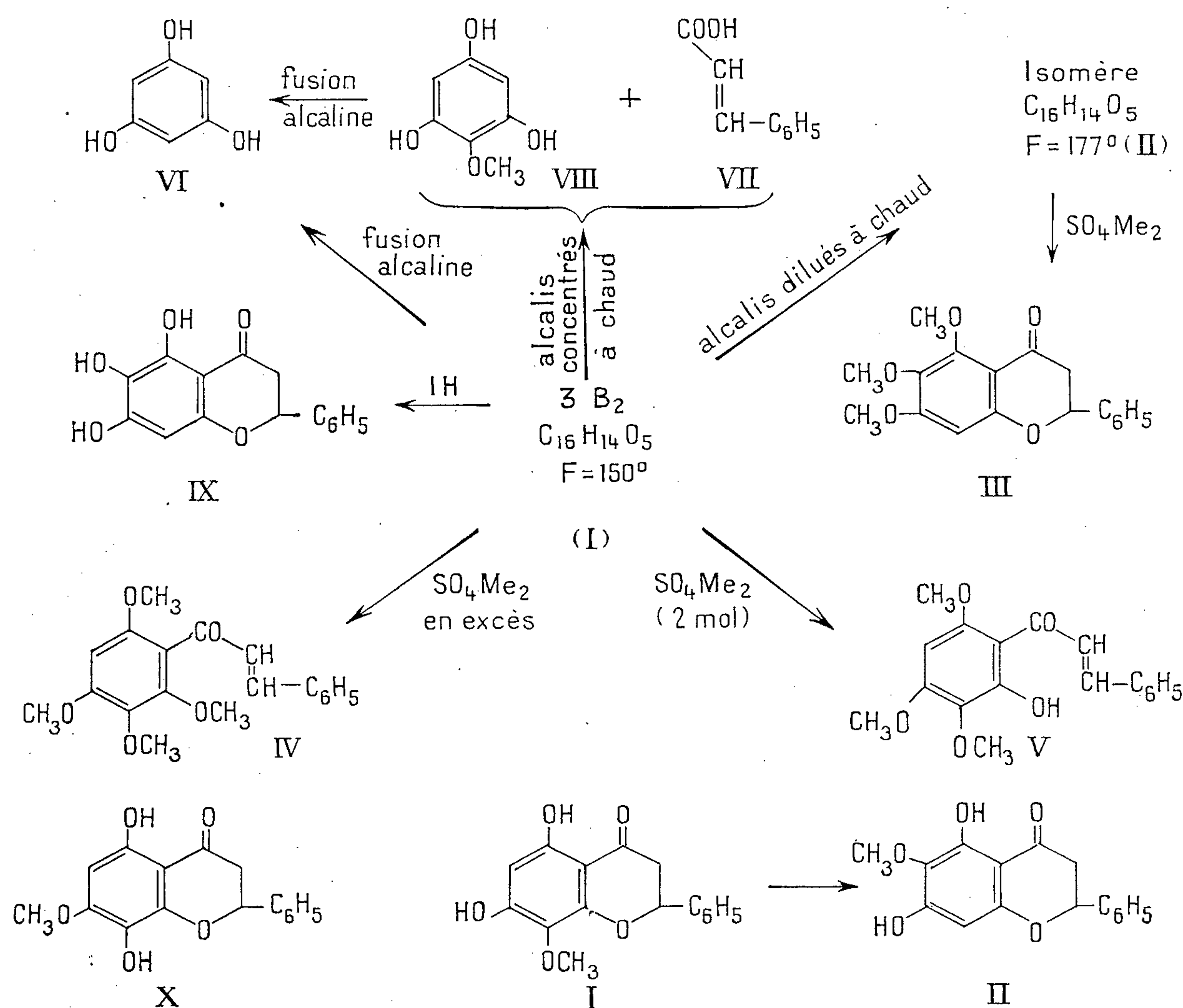
(5) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 486.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure d'un nouveau dérivé flavonique isolé du cœur de merisier* (Prunus avium). Note (*) de MM. **Jean Chopin, Darius Molho, Henri Pachéco** et **Charles Mentzer** [1], transmise par M. Marcel Delépine.

En 1954, Mentzer, Pachéco et Ville [2] isolèrent du cœur de merisier une substance soluble dans le carbonate de soude à 10 % qui fut appelée momentanément 3 B_2 et présentait les caractéristiques suivantes : cristaux prismatiques légèrement jaunes, F = 150° — formule brute : $C_{16}H_{14}O_5$, avec un groupement OCH_3 — spectre ultraviolet à deux maxima : 290 et 340 mμ.

Nous avons pu montrer que la structure de cette substance est celle de la dihydroxy-5.7, méthoxy-8 flavanone (I) (*dihydrowogonine*) *non encore décrite.*

En effet, nous avons observé un pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = -56^\circ$ (alcool) dû au carbone asymétrique en 2 et la formation d'une dinitrophénylhydrazone F = 228°. La microfusion alcaline (3) conduit à la phloroglucine (VI), caractérisée par chromatographie sur papier, mais la dégradation par la soude aqueuse à chaud donne de l'acide cinnamique (VII), ce qui permet de considérer le 3 B_2 comme une flavanone trihydroxylée sur le cycle benzopyronique.



Effectivement, la méthylation par le sulfate de méthyle en excès conduit à la tétraméthoxy-2.3.4.6 chalcone (IV) (4), tandis qu'avec 2 mol de sulfate de méthyle, on obtient l'hydroxy-2 triméthoxy-3.4.6 chalcone (V) (5).

Le traitement du 3 B_2 par les alcalis dilués à chaud fournit après acidification un isomère F = 177° (II) dépourvu de pouvoir rotatoire et dont la méthylation conduit à la triméthoxy-5.6.7 flavanone (III) (4), tandis que la déméthylation du 3 B_2 par l'acide iodhydrique à chaud donne la trihydroxy-5.6.7 flavanone (IX) (6).

Il résulte de ces faits que le 3 B_2 doit être un dérivé monométhylé en 7 ou en 8 de la trihydroxy-5.7.8 flavanone. En effet, le groupement OH

en 5 ne peut être méthylé puisque le passage aux dérivés substitués en 5, 6, 7 ne peut s'expliquer que par une ouverture du cycle pyronique et recyclisation sur l'ancienne position 5.

Comme la comparaison directe du 3 B_2 et de la méthoxy-7 dihydroxy-5.8 flavanone (X) ([7]) établit leur non identité, le 3 B_2 ne peut être que la méthoxy-8 dihydroxy-5.7 flavanone (I) non encore connue, et son produit d'isomérisation alcaline, la méthoxy-6 dihydroxy-5.7 flavanone (II) également inconnue.

Cette structure est vérifiée par la caractérisation de l'irétol (méthoxy-phloroglucine) (VIII) ([8]) dans les produits de dégradation à chaud par les alcalis aqueux concentrés.

D'autre part, nous avons observé que l'irétol est transformé en phloroglucine par fusion alcaline, ce qui explique la formation de ce dernier composé par microfusion alcaline du 3 B_2.

Un Mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin de la Société chimique de France.*

(*) Séance du 30 juillet 1956.
([1]) Avec la collaboration technique de M. Georges Grenier.
([2]) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 1137.
([3]) MAURICE et MENTZER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 369.
([4]) BARGELLINI et BINI, *Gaz. Chim. Ital.*, 41, 1911, p. 18.
([5]) OLIVERIO, MARINI-BETTOLO et BARGELLINI, *Gaz. Chim. Ital.*, 78, 1948, p. 363.
([6]) NARASIMHACHARI, SASTRI et SESHADRI, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 29 A, 1949, p. 404.
([7]) CHOPIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 588.
([8]) DAMSCHRODER et SHRINER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 932.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Une Néoméridacée fructosanifère :* Cymopolia barbata *L. Harv.* Note de Mlle **MARIE-LOUISE DU MÉRAC**, présentée par M. Raoul Combes.

Les thalles fructifiés de *Cymopolia* renferment, mais en petite quantité, un ensemble de glucofructosanes, où prédominent les termes à petites molécules. C'est l'un des principaux caractères biochimiques qui rapprochent cette algue de *Dasycladus*.

Les Néoméridacées dont les espèces actuelles appartiennent aux trois genres *Neomeris, Cymopolia, Bornetella* se trouvent toutes localisées dans les mers tropicales. Nous avons cependant réussi à nous procurer, dans sa station la plus proche de l'Europe, *Cymopolia barbata* (L.) Harv. récolté en assez grande abondance sur la plage de Las Canteras, à Las Palmas [Gran Canarian ([1])]. C'est à l'instar des deux autres genres de Dasycladales précédemment étudiés, *Acetabularia* ([2]) et *Dasycladus* ([3]) une algue sociale; elle colonise, à un niveau élevé, le fond sableux et plat de larges cuvettes rocheuses. Outre l'avantage, pour la récolte, de ses peuplements nombreux et d'un accès facile, elle offre

encore celui de sa taille relativement grande (10 à 25 cm). La présente Note fait connaître les principaux caractères de son chimisme glucidique.

A la date de leur prélèvement (octobre 1955), les thalles étaient abondamment fructifiés. L'examen au microscope et l'emploi d'un réactif iodé n'ont pas permis d'y remarquer d'amidon, ni dans les rameaux assimilateurs que portent les sommités en voie de croissance (observés directement), ni dans les parties anciennes du thalle ou dans les nombreux gamétocystes (observés après décalcification). Les algues devant servir à l'analyse ont, sur le lieu même de la récolte, été fixées aussitôt par l'alcool où elles abandonnent, en même temps que leur chlorophylle, un pigment phénolique brun noirâtre avec une grande partie de leur contenu cellulaire. Les thalles furent ensuite soumis à des épuisements répétés par l'alcool à 80° bouillant. Le traitement habituel conduit à des extraits lévogyres où l'analyse décèle des oses réducteurs (0,54 %), du saccharose et des fructosanes à hydrolyse diastasique rapide (0,36 %), des fructosanes à hydrolyse diastasique lente (0,35 %), soit 1,25 % de sucre total rapporté au poids sec des thalles, mais 2,85 % de la substance organique sèche car les thalles donnent 55,8 % de cendres dues en grande partie à l'importante calcification externe. Des épuisements ultérieurs, par l'eau à 50° puis à 100°, pratiqués sur les mêmes thalles n'entraînent plus de fructoholosides; en particulier on ne trouve pas trace d'inuline, mais on retire de ces extraits aqueux des composés mucilagineux dextrogyres.

Pour écarter les pigments, pour isoler et purifier les fructosanes de *Cymopolia*, nous avons eu recours à la technique déjà employée lors de l'étude du genre *Dasycladus*.

Les dérivés barytiques de ces fructosanes sont tous hydrosolubles et l'addition ménagée d'alcool conduit à diviser l'ensemble des glucides extraits en une série de mélanges.

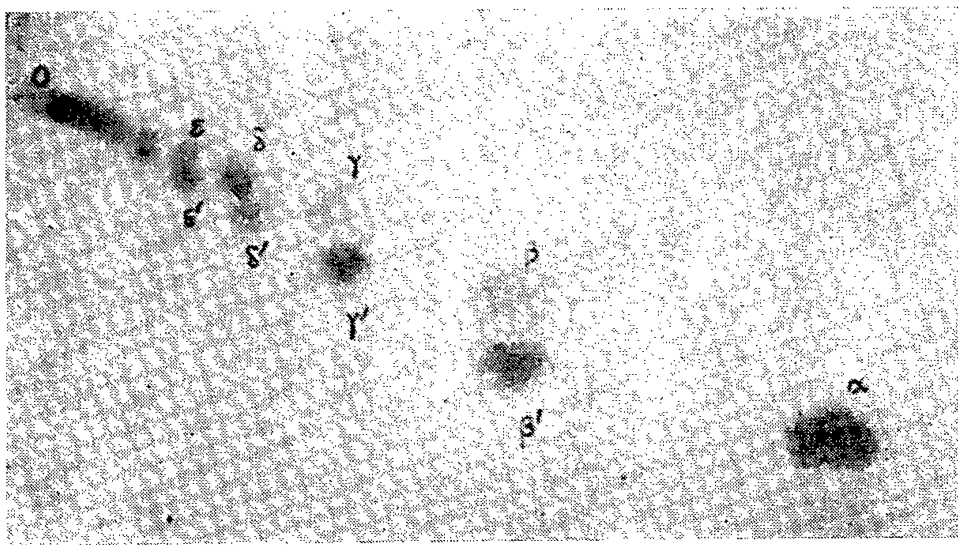
La fraction de tête, la moins soluble, pratiquement non réductrice, nous a fourni, au terme de sa purification, une poudre blanche, sucrée, très hygroscopique, de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -18$ s'abaissant à -65 par hydrolyse acide. Des chromatogrammes d'écoulement sur papier permettent au mieux d'en discerner la complexité. Réalisés selon les procédés habituels [2], [3] avec un entraîneur neutre butanol-éthanol-eau, ils montrent une huitaine de spots révélables à l'urée s'étageant au-dessus du saccharose témoin, les trois premiers à intervalles bien distincts, les suivants plus ou moins contigus jusqu'à la ligne de départ. La nature de ces constituants et leurs proportions relatives semblent interdire ici une séparation plus poussée.

Dans les fractions intermédiaires, réductrices et peu lévogyres, les composés possédant les R_F les plus grands se trouvent, en quantité importante, groupés avec saccharose et fructose. Ces mélanges donnent lieu à cinq spots bien distincts.

Quant à la fraction résiduelle dont l'activité optique positive s'exalte sous

l'action des acides, elle réunit la majeure partie des oses. Les chromatogrammes y révèlent la présence de fructose mais aussi de glucose, galactose et xylose, confirmée par les dérivés hydraziniques. Les deux derniers sucres étrangers au métabolisme des fructosanes, accompagnent des mucilages entraînés avec elles dans l'alcool de fixation des algues. On voit l'intérêt du traitement à la baryte qui permet à la fois d'éliminer ces impuretés tenaces et de mieux connaître les propriétés des fructoholosides en mélange.

L'analyse chromatographique de l'extrait glucidique total confirme les données précédentes et manifeste la teneur relativement élevée en fructosanes-satellites du saccharose. Sur les chromatogrammes développés par le mélange neutre au butanol, diholoside et corps accompagnateurs forment les quatre spots très nets qui s'observent à la suite du fructose. Mais si le phénol saturé d'eau est pris pour entraîneur, aux quatre spots précédents se substituent un plus grand nombre de taches, l'une notamment située entre fructose et saccharose. Un chromatogramme à deux dimensions, utilisant d'abord le butanol et en second lieu le phénol, révèle l'existence de plusieurs *doublets* ($\beta\beta'$, ..., $\varepsilon\varepsilon'$) correspondant aux satellites du saccharose, comme le montre la photographie.



Fructosanes de *Cymopolia*, chromatogramme à deux dimensions : 1. sens horizontal, butanol 90 h; 2, sens vertical, phénol 22 h.; o, point de départ, α, fructose, β, saccharose.

Ce comportement loin d'être exceptionnel est un fait d'ordre général caractérisant aussi bien les fructosanes des algues que celles de plantes supérieures. On y peut trouver l'explication des curieuses différences que montrent certains extraits, quant aux indices enzymolytiques, malgré la similitude des chromatogrammes au butanol. Il en va ainsi des extraits de Monocotylédones que nous avons choisis pour références : les uns possédant le doublet β' du saccharose (organes aériens d'*Allium ursinum*) les autres en étant dépourvus (bulbes de *Pancratium maritimum*). Quelle que soit l'interprétation proposée, préexistence des doublets dans la plante ou clivage de molécule par le solvant (qui pourtant épargne le saccharose), le phénomène présente dans le cas de *Cymopolia* une particulière netteté. Il s'observe, beaucoup plus discret, chez *Dasycladus*.

La mise en évidence d'une espèce fructosanifère chez les Néoméridacées s'ajoute aux résultats antérieurement acquis pour confirmer l'unité profonde de l'ordre des Dasycladales.

Cymopolia, dans les modalités de son chimisme, offre une grande analogie avec *Dasycladus*. Pourvus l'un comme l'autre d'un pigment vacuolaire phénolique, ils élaborent tous deux des fructoholosides à petites molécules. Le pouvoir de condenser le fructose s'exerce plus faiblement il est vrai chez *Cymopolia*, produisant (à poids égal de matière organique) sept fois moins de fructosanes que chez *Dasycladus* et se portant davantage sur les satellites du saccharose (plus de 50 % du total). Ces divergences peuvent paraître minimes en regard des singularités morphologiques que présente *Cymopolia*, avec son axe fortement calcifié, ramifié, moniliforme. Notons qu'il s'agit là uniquement de caractères de l'appareil *végétatif*. Ce n'est semble-t-il qu'avec la disposition plus évoluée du seul appareil *reproducteur*, particulière aux Acétabulariacées, que s'établit corrélativement le chimisme plus spécial de l'inulogénèse.

(1) Nous remercions D. M. M. Aguado, algologue de La Laguna de Tenerife pour les renseignements qu'il nous a donnés.

(2) *Rev. Gén. Bot.*, 60, 1953, p. 689.

(3) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 88.

RADIOBIOLOGIE. — *Sur la sensibilisation (inactivation partielle) des bactériophages*. Note de M. **Donald Maxwell** (1), présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les coliphages T-2, T-4 et λ, en suspension aqueuse diluée sont « partiellement inactivés » par les rayons X, l'hydroperoxyde de cumène et l'eau oxygénée le deviennent. Ils deviennent hypersensibles à l'inactivation par ces agents et par l'acide ascorbique, qui agit par l'eau oxygénée qu'il forme en présence d'oxygène et de cuivre. Les deux temps de l'inactivation semblent ressortir à des processus d'oxydation.

T. Alper (2) a observé que les petits phages S-13 et T-3 en suspension aqueuse diluée, qui survivent à une faible dose de rayons X, sont hypersensibles à l'inactivation par l'eau oxygénée et par l'acide ascorbique. Elle a donné à ce phénomène le nom d' « inactivation partielle » ; elle considère que les deux temps de l'inactivation (partielle et totale) ressortissent à des processus de réduction. Le présent travail a permis d'observer les phénomènes suivants :

1° Les coliphages virulents T-2 et T-4, et tempéré λ, présentent eux aussi le phénomène d'inactivation partielle. Le phage, à la concentration de 10^6 particules par centimètre cube de tampon phosphate (pH 7,2), est soumis à une dose de 17 000 rœntgens de rayons X (0,9 Å). La suspension irradiée, non diluée, est mise au contact d'acide ascorbique 10^{-5} M à 37° à l'obscurité. On

constate que le phage est plus rapidement inactivé par ce contact que le phage témoin non préablement irradié et soumis au même traitement.

2° Ces phages sont sensibilisés, non seulement par les rayons X, mais encore par l'hydroperoxyde de cumène et par l'eau oxygénée. Le phage, à la concentration de 5.10^7 particules par centimètre cube de tampon est mis au contact de l'agent à une concentration telle qu'en 10 mn à 37° à l'obscurité environ 50 % des particules sont inactivées. Le phage est alors dilué 100 fois en tampon, puis mis au contact d'acide ascorbique. On constate, comme précédemment, par comparaison avec un témoin, que le phage pré-traité par ces peroxydes est devenu hypersensible à l'inactivation par l'acide ascorbique (*fig.* 1).

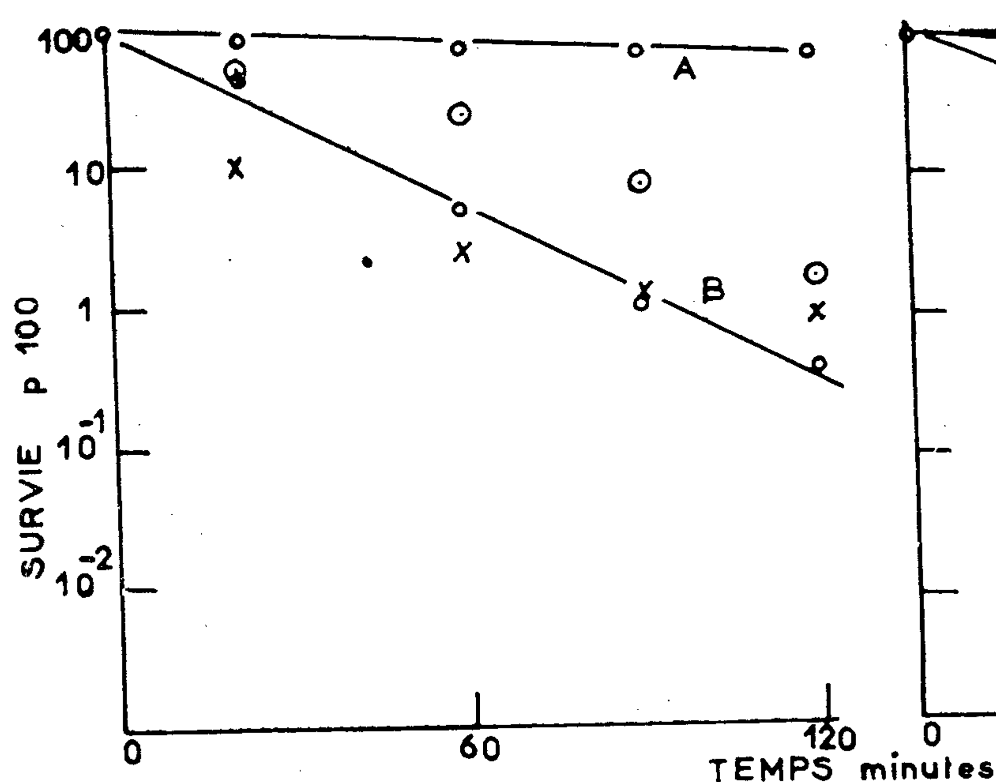


Fig. 1.

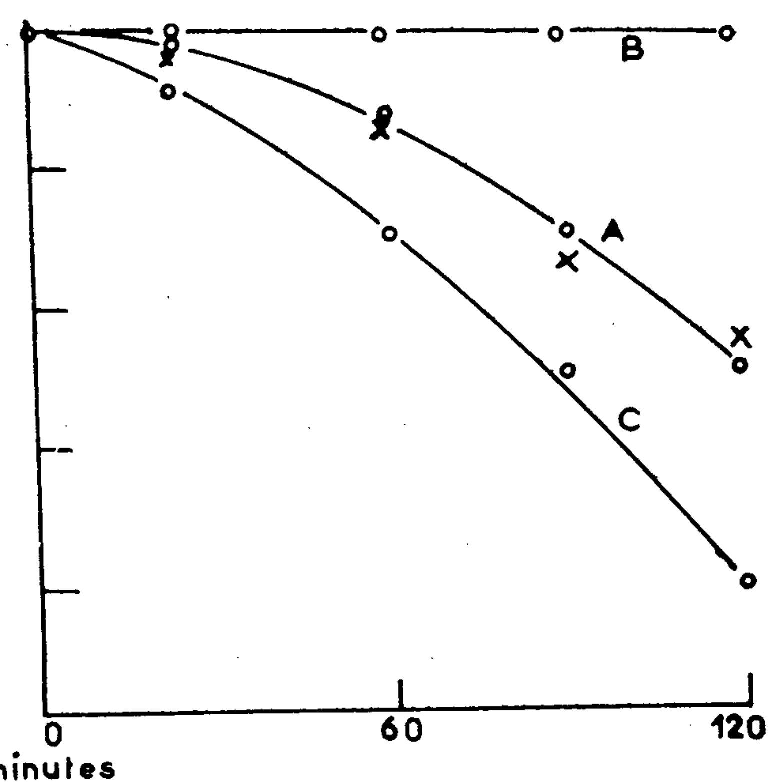


Fig. 2.

Fig. 1. — Inactivation partielle du phage. Action de l'acide ascorbique sur : A, phage normal; B, phage prétraité par : ⊙ les rayons X, ◯ l'hydroperoxyde de cumène, × l'eau oxygénée.

Fig. 2. — Action de l'acide ascorbique sur le phage T_2 en présence de divers agents. A, ◯ acide ascorbique à 2.10^{-5} M; × acide ascorbique + catalase chauffée à 65° pendant 15 mn; B, acide ascorbique 2.10^{-5} M en présence de catalase ou de versène; C, acide ascorbique 2.10^{-5} M + SO_4Cu 2.10^{-6} M.

L'acide persuccinique, qui d'après R. Latarjet (³), inactive très efficacement le phage selon une courbe d'inactivation exponentielle (une seule molécule inactive une particule de phage), ne produit pas d'inactivation partielle.

3° Le phage partiellement inactivé par les rayons X est hypersensible à l'inactivation, non seulement par l'eau oxygénée et par l'acide ascorbique (²), mais encore par l'hydroperoxyde de cumène. Il ne l'est pas à l'action de l'acide persuccinique.

4° L'acide ascorbique inactive le phage par l'intermédiaire de la production d'un peroxyde (eau oxygénée ou peroxyde organique) sous l'influence de l'oxygène et des traces de cuivre du milieu.

En présence d'oxygène et de traces de cuivre, l'acide ascorbique est oxydé

avec formation d'eau oxygénée ([4]) et peut-être, de peracide ascorbique ([5]). Cette réaction est responsable de certains effets biologiques de l'acide ascorbique ([6]), ([7]), ([8]). On a recherché si elle est également responsable de l'inactivation du phage :

a. Si l'on favorise l'oxydation de l'acide ascorbique en ajoutant du cuivre 2×10^{-6} M, on augmente notablement l'inactivation du phage (*fig*. 2).

b. Inversement, si l'on complexe les métaux bivalents par l'acide éthylènediamine tétra-acétique (versène), on supprime l'action inactivatrice de l'acide ascorbique.

c. Cette suppression est également assurée par la catalase (*fig*. 2). Si cet enzyme a été préalablement chauffé 15 mn à 65°, il est sans effet.

d. Enfin l'acide ascorbique perd son pouvoir inactivateur dans un milieu privé d'oxygène par dégazage sous vide.

Ces dernières observations soutiennent l'idée que les deux temps de l'inactivation du phage, dans les conditions précitées, ressortissent à des processus d'oxydation.

([1]) Avec l'assistance technique de Mlle Gilberte Hiernaux.

([2]) *Brit. J. Radiol.*, 27, 1954, p. 50; *Radiation Research*, 2, 1955, p. 119.

([3]) *Ciba Conference on Radiobiology*, mars 1956 (à l'impression).

([4]) A. O. Dekker et R. G. Dickinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2165.

([5]) P. Douzou et D. Gallon, *Comptes rendus*, 252, 1956, p. 3132.

([6]) M. Mc Carty, *J. Exper. Med.*, 81, 1945, p. 501.

([7]) Masaharu Ito et Michio Abe, *J. Agr. Chem. Soc. Jap.*, 27, 1953, p. 486.

([8]) A. Lwoff et L. Siminovitch, *Ann. Inst. Past.*, 82, 1952, p. 676.

VIROLOGIE. — *Hépatite spontanée à virus, associée chez l'embryon de Poulet à la leucose érythroblastique*. Note de M. **Pascou Atanasiu**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Un virus associé à la leucose érythroblastique et antagoniste de celle-ci a été isolé sur l'embryon de poulet et entretenu par passages sur ce même matériel. Les organes les plus atteints sont : le foie, la rate, le sang et la membrane chorioallantoïdienne.

On a parfois observé chez les souris inoculées de leucémie [J. B. Nelson ([1]), Y. Braunsteiner et H. C. Friend ([2])] des hépatites à virus dont le virus, difficile à entretenir, paraît antagoniste de la leucose.

Il nous a semblé intéressant de relater nos constatations portant sur une hépatite virale associée à la leucose aviaire qui, par la suite, a été isolée et transmise seule à l'embryon de poulet.

Au 158e passage d'une souche du virus de leucose érythroblastique sur l'embryon de poulet inoculé par la voie intraveineuse, nous avons remarqué que les embryons malades de leucose présentaient vers le sixième ou le

septième jour de l'inoculation, une taille anormalement petite et une couleur noirâtre. Le foie, augmenté de volume et verdâtre, était parsemé de petits points blancs. La membrane chorioallantoïdienne était épaissie et présentait des petites pustules blanchâtres.

L'hypothèse d'une contamination bactérienne ayant été rejetée après cultures sur milieux pour aérobies, anaérobies et champignons, l'hypothèse de la présence d'un second virus était à considérer.

Avec le 10e passage de cette souche modifiée, nous avons inoculé des animaux adultes qui ont présenté une leucose érythroblastique typique. Le sang de ces animaux, repassé sur embryon, leur a donné une leucose classique que nous entretenons régulièrement, sans que nous y trouvions trace d'un virus hépatique.

Mais, à partir du 25e passage, les tentatives de transmission du virus de la leucose érythroblastique à la poule adulte, au poulet ou au poussin de quelques jours sont restées négatives. On ne trouve plus alors que le virus hépatique, bien adapté à l'embryon de poulet.

Ce virus, ainsi isolé, a subi 70 passages en série sur l'embryon de Poulet; plusieurs essais de transmission à la poule adulte ou au poussin par les voies intraveineuse, sous-cutanée ou intranasale sont restés négatifs.

Caractères cliniques. — Le virus adapté à l'embryon de poulet et à la voie d'inoculation intraveineuse, provoque une maladie dont la symptomatologie est la suivante : embryon minuscule, duvet noirâtre, liquides chorioallantoïdien et amniotique souvent verdâtres. Dans la moitié des cas, la membrane chorioallantoïdienne présente des petits foyers opaques dont les dimensions varient entre celles d'une tête d'épingle et ceux des foyers plus étendus de la variole ou de la vaccine (2 à 4 mm). Le foie, souvent augmenté au double de son volume, mais parfois diminué de moitié, présente des taches blanchâtres, parfois des nodules. La rate et les reins sont hypertrophiés.

Examen histologique. — Dans 40 à 50 % des cas, les *membranes chorioallantoïdiennes* présentent des foyers inflammatoires qui, microscopiquement se caractérisent par un épaississement, de l'œdème et de place en place par des manchons périvasculaires avec des cellules de la série granulocytaire, ainsi que par une prolifération des cellules ectodermiques.

Dans le *foie*, on trouve de grands foyers nécrotiques, délimités par des amas de cellules de la série granulocytoblastique et en particulier des promyélocytes et des myélocytes éosinophiles.

Le *sang* présente un aspect particulier. On observe soit une forte anémie, avec érythrocytes jeunes en abondance, soit des cellules du type réticulaire donnant au sang de l'embryon l'aspect d'une réticulose vraie. Parfois, on peut rencontrer une éosinophilie. Aucune de ces formes (anémie, réticulo-

cytose ou éosinophilie) n'a pu être transmise à l'animal adulte ou au poussin.

Caractère et virulence. — La seule voie efficace pour les passages en série est la voie intraveineuse, la virulence titrant entre 10^{-4} et 10^{-6}.

Ce virus peut aussi être transmis pendant quelques passages de membrane à membrane mais il perd vite son pouvoir pathogène : après trois ou quatre passages dans le liquide chorioallantoïdien, les embryons redeviennent normaux. Le virus traverse les membranes gradocol de 150 mμ. Il se conserve parfaitement à — 72°. Il n'agglutine pas les hématies de poule et les sérums de poules immunisées n'inhibent pas l'hémagglutination d'un virus de Newcastle.

Essais de neutralisation. — Les essais au moyen de sérums de bronchite infectieuse et de laryngo-trachéite infectieuse (³) sont restés négatifs. Également négatifs ont été les essais de neutralisation par les sérums de poules adultes d'un virus de bronchite infectieuse (souche Cousing).

Conclusion. — Nous avons isolé un virus rencontré chez l'embryon de poulet et antagoniste du virus de la leucose érythroblastique. Par certains de ses caractères cliniques, il paraît se rapprocher de celui de la bronchite infectieuse; toutefois, il n'y a pas, par neutralisation spécifique, d'immunité croisée avec le virus de la bronchite infectieuse d'origine américaine.

Le virus n'agglutine pas les hématies de poule, traverse les filtres et se conserve à basse température. Du point de vue hématologique, il est caractérisé chez l'embryon de poulet soit par une forte anémie, soit par une réaction réticulocytaire, soit par une réaction myélogranulocytaire. Il tue, par hépatite aiguë, 50 % des embryons de poulet entre le sixième et le septième jour, mais n'est pas pathogène pour la poule adulte.

(1) *J. exp. Med.*, 96, 1952, p. 293.
(2) *J. exp. Med.*, 100, 1954, p. 665.
(3) Sérums obtenus grâce aux Docteurs H. Koprowski et F. S. Markham.
(4) Fournis par le Docteur Fabricant et mis à notre disposition par M. Jacotot.

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Comportement sérologique et isolement de souches néo-rickettsiennes chez des veaux en allaitement.* Note (*) de MM. **Paul Giroud** et **Jean Jadin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Au cours d'affections graves de veaux en allaitement, on a vu tout d'abord évoluer des anticorps vis-à-vis de nos souches néo-rickettsiennes. On a cherché dans la suite à isoler la souche des ganglions et du sang. On a constaté leur pouvoir pathogène et antigène sur souris, cobayes et lapins.

Le problème de l'élevage des jeunes animaux domestiques est certai-

nement un des plus importants de l'agriculture. Dans les régions les plus différentes, il existe bien souvent une mortalité élevée pendant la période d'allaitement.

Les faits que nous rapportons aujourd'hui ont été vus avec le Docteur vétérinaire Panagoulopoulos, dans la plaine de la Ruzizi et concernent de jeunes bovins autochtones de type ruandais, élevés à la M. A. E. (Mission anti-érosive) de Lubirizi, à 80 km au Sud de Bukavu (Congo belge). Il s'agissait de veaux nourris au lait de vache depuis un à trois mois. Sur une vingtaine d'animaux, 4 étaient morts en quinze jours. Ils avaient présenté une fièvre légère pouvant aller jusqu'à 40°,5 de l'amaigrissement, quelquefois des parésies vers la fin de l'affection et de la diarrhée. Ils ne toussaient pas. Il n'y avait pas eu d'avortement chez les mères. Quelques-uns présentaient de gros ganglions et tout particulièrement pré-scapulaires. Chez certains, on pouvait constater quelques theileria, mais elles étaient toujours peu nombreuses et leur nombre réduit ne permettait pas d'expliquer la gravité de l'affection. Bien entendu, le plus souvent, le diagnostic posé était celui de « fièvre de la Côte de l'Est », malgré le peu de richesse en parasites.

D'autre part, les réactions d'agglutination vis-à-vis des salmonelles et des brucelles étaient négatives. Comme au cours des années précédentes, nous avions constaté chez des bovins qui avaient avorté ou qui avaient présenté des lésions pulmonaires [1], des réactions positives vis-à-vis de nos antigènes rickettsiens ou à la limite des rickettsies, nous avons utilisé les mêmes antigènes pour ces veaux.

Sur 11 veaux examinés, 2 présentaient une réaction légère vis-à-vis de *Rickettsia burneti*, l'un à 1 : 20, l'autre à 1 : 40; nous avons démontré, depuis 1949, la présence de cette affection en Afrique Centrale. Par contre, 9 sur 11 avaient des réactions positives vis-à-vis des antigènes néo-rickettsiens. Il s'agit d'antigènes que nous avons mis en évidence, en Europe en 1953 et en Afrique Centrale au début de 1954. Sur l'antigène X 14, 3 avaient des agglutinations positives à 1 : 160, 3 à 1 : 80 et 3 à 1 : 40. Il s'agissait d'animaux malades depuis un certain temps.

Pour l'évolution et les passages, nous avons pris au contraire des veaux dont la réaction était à peine positive. C'était le cas du veau 42, âgé d'un mois et demi, malade cliniquement depuis trois jours et dont le sérum ne provoquait qu'une diminution de dispersion de l'antigène, comme nous avons coutume de le voir au début d'une maladie. Son sang, inoculé, a provoqué la mort d'un cobaye sur deux au 6e jour. On constatait chez ce dernier une congestion musculaire intense, en même temps qu'une dilatation veineuse (veine cave et veine rénale), ainsi qu'une dilatation du ventricule droit qui apparaissait mou. On pouvait mettre en évidence des ganglions inguinaux rouges et des ganglions mésentériques. Il y avait

une dilatation de tous les vaisseaux cérébraux. Les frottis des ganglions permettaient la mise en évidence de grosses masses colorées en rouge rubis au Macchiavello. Elles étaient, soit irrégulières, soit homogènes.

Les ganglions mésentériques se présentaient un peu sous le même aspect, mais on pouvait mettre en évidence des masses représentant de petites amandes colorées en rouge. Au niveau du rein, on voyait des éléments en point comme de véritables corps punctiformes, innombrables au May-Grünwald-Giemsa et extrêmement nombreux au Macchiavello. Cette culture locale ne doit pas nous étonner puisque nous savons la valeur des cellules rénales pour la culture de certains virus.

Des frottis des ganglions du veau 42 ont permis la mise en évidence de corps punctiformes. Le passage de souris à souris par voie péritonéale, puis par voie nasale, du sang du veau 42, a permis la mise en évidence, au second passage, de corps punctiformes dans le poumon (au 9e jour).

Le veau 135, qui commençait sa maladie, ne présentait pas encore sérologiquement d'anticorps ou ils étaient à peine décelables. En effet, après un épisode diarrhéique de 10 jours, sans fièvre, il venait de faire 7 jours de fièvre, puis une légère rechute. Il présentait de très gros ganglions. Les frottis de ces ganglions permettaient de voir des masses rouges au Macchiavello (4-8 μ), ainsi que toute l'évolution de la formation de ces masses. Dans une vésicule non colorée apparaît tout d'abord un fin granité, puis ces masses évoluant, on obtient la constitution d'une masse plus ou moins uniformément colorée. Ces ganglions ont été inoculés, soit à des souris, soit à des cobayes, soit à des lapins. Ces lapins étaient de jeunes animaux de 500 g ou des adultes.

Sur souris, on isole des souches qui sont conservées au cours de six passages par voie pulmonaire et dans lesquelles on peut identifier des corpuscules punctiformes.

Les cobayes inoculés avec le même broyat de ganglions ne présentent pas d'hyperthermie. Deux animaux présentant de l'hypothermie à 35 ou 37° C, sont sacrifiés. On constate dans les deux cas une dilatation des cavités cardiaques droites et, au niveau des ganglions, on peut aussi mettre en évidence des éléments punctiformes.

Les jeunes lapins se comportent à peu près de la même manière, qu'ils soient inoculés par voie péritonéale ou par voie pulmonaire. Les petits lapins inoculés deviennent positifs en agglutination sur la souche X 14 et cela dans les deux cas d'inoculation péritonéale ou pulmonaire. Comme d'habitude, certains animaux positifs sur la souche X 14, l'étaient également sur la souche de fièvre boutonneuse.

Un des lapins meurt au bout de deux mois avec une rate atrophique et des reins très congestionnés où l'on met en évidence des corps punctiformes. Nous insistons sur l'atrophie de la rate; c'est cette atrophie de la

rate au cours de la maladie chronique de la souris qui nous avait mis sur la piste de ce type d'affection.

Comme contrôle de ces essais, nous avons pris du sang de jeunes veaux de race Jersey, appartenant à la ferme de Mushweshwe, au Nord de Bukavu. Aucun de ceux-ci ne réagissait avec nos antigènes.

De telles infections doivent être traitées au moyen d'antibiotiques du groupe de l'auréomycine ou de la terramycine.

Ces constatations confirment nos différents rapports faits en 1954 qui montraient qu'il existait chez les bovins des affections réagissant aux mêmes antigènes que ceux déjà authentifiés par nous sur l'homme et aussi tout l'intérêt de la chimiothérapie. Ces affections existent dans les régions où l'on peut mettre en évidence des Rhipicéphales, des *Hæmaphysalis leachi* et d'autres parasites. Il serait important d'envisager l'éradication totale de ces tiques, puisque le virus de ces animaux peut être une source de contamination pour l'homme.

(*) Séance du 16 juillet 1956.

(1) P. Giroud, F. Roger et N. Dartois, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 419; P. Giroud et J. Jadin, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 47, 1954, p. 578.

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juillet 1956.

Extraits de *Archiv för Kemi*. Band 9, nr 44 : *Properties of ethyl hydroxyethyl cellulose molecules in solution*, by R. St. John Manley. Thèse, Band 10, nr 1 : *The effect of ultraviolet light* (22 537 Å) *on* Helix pomatia *hemocyanin and bovine serum albumin as studied by the changes in the ultraviolet spectrum and sedimentation behaviour*, by Ingrid Moring Claesson. *Thèse*. Stockholm, Almqvist and Wiksell, 1956; 2 fasc. 24 cm.

Extraits de *Acta chirurgica scandinavica*. Suppl. 211 : *Passage of dextran molecules across the blood-lymph Barrier*, by Gunnar Grotte. Thèse. Suppl. 212 : *Pulmonary uptake of oxygen, acid-base metabolism, and circulation during prolonged apnœa*, by Martin H : son Holmdahl. Thèse. Suppl. 214 : *Intra-osseous venographies of medial fractures of the*

femoral neck. The residual vascularity of the head fragment in different types of fractures and its relation to the prognosis, by ANDERS HULTH. Thèse. Stockholm, 1956; 3 fasc. 24 cm.

The plant communities of the scandinavian alpine snow-beds, by OLAV GJOEREVOLL. Thèse. Det *Kgl Norske videnskabers selskabs skrifter* 1956 Nr 1 Trondheim, I Kommisjon Hos F. Bruns Bokhandel, 1956; 1 vol. 24,5 cm.

Polymolecularity and molecular shape of methyl methacrylate polymers and their dependence on the conditions of polymerization, by A. FREDERIK V. ERICKSSON. Thèse. Uppsala, 1956; 1 fasc. 23 cm.

On the Isotopic constitution of potassium, by CARL REUTERSWÄRD. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1956; 1 fasc. 24 cm.

The Remainder in Tauberian theorems, by SONJA LITTKENS. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1956; 1 fasc. 24 cm.

Coincidence spectroscopy. Studies of nuclear magnetic dipole transition probabilities and of positron annihilation lifetimes. Design and construction of an electron-electron coincidence spectrometer and its application to the investigation of some complex nuclear disintegrations, by TOR RAGNAR GERHOLM. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1956; 1 fasc. 24 cm.

Über die Innervation der Muskelsehnen, av MARTIN WRETE. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1956; 1 fasc. 23,5 cm.

Bryophytes of the Torneträsk Area, Northern Swedish Lappland, by OLLE MÅRTENSSON. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1956; 1 fasc. 28 cm.

Harmonic analysis based on certain commutative banach algebras, by YNGVE DOMAR. Thèse. Extract from the *Acta mathematica*. Vol. XCVI, 1956. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB; 1 fasc. 30 cm.

Faculté de Médecine de Montpellier. Clinique médicale du Professeur GASTON GIRAUD. *Communications faites en* 1946-1948, *en* 1949 *et* 1949-1950 à la Société des sciences médicales et biologiques de Montpellier et du Languedoc méditerranéen et à diverses sociétés savantes; 3 fasc. polycopiés 27 cm.

La pneumostratigraphie, par GASTON GIRAUD, P. BÉTOULIÈRES, H. LATOUR, M. PÉLISSIER, in *Annales de médecine*. T. LV, n° 8, 1954. Paris, Masson; 1 fasc. 24 cm.

Annales du laboratoire de cardiologie et de la clinique médicale du Professeur GASTON GIRAUD. Montpellier, 1953, 1954 et 1955; 3 vol. 24 cm.

Id. *Montpellier médical*. Journal de la Faculté de médecine de Montpellier, décembre 1951, septembre 1952; 2 vol. 24 cm.

Les anophèles de l'Afrique du Nord et du Bassin méditerranéen, par GEORGES SENEVET et LOUIS ANDARELLI ; Préface de EDMOND SERGENT. Paris, Éditions Paul Lechevalier, s. d.; 1 vol. 25 cm.

Benjamin Franklin a-t-il inventé le paratonnerre ?, par JEAN TORLAIS, in *Miroir de l'Histoire*, n° 79, juillet 1956; 1 fasc. 23 cm.

Extraits de *Occasional papers of the natural history Museum of stanford university*.

Nº 1 : *Zoological results of te California Himalayan expedition to Makalu, Eastern Nepal.* I. *Amphibians and Reptiles*, by ALAN E. LEVITON, GEORGE S. MYERS, LAWRENCE W. SWAN. Nº 2 : *The utilization of fishery resources by the arctic Alaskan Eskimo*, by NORMAN J. WILIMOVSKY. Thèse. Stanford, California, Natural history Museum of Stanford University, 1956; 2 fasc. 25,5 cm.

Action des rayonnements de grande énergie sur les solides, par YVETTE CAUCHOIS, J. FRIEDEL, N. F. MOTT, A. HERPIN, J. BLIN, P. AIGRAIN, H. CURIEN, G. MAYER, P. PERIO, M. TOURNAIRE, M. GANCE, M. LAMBERT, A. GUINIER, A. CHAPIRO, J. UEBERSFELD, in *Monographies de chimie physique*, Paris, Gauthier-Villars, 1956; 2 vol. 25 cm.

L'atome maître du monde, par CHARLES-NOËL MARTIN, in Collection *Les étoiles*. Paris, Le Centurion, 1956; 1 vol. 21 cm.

Nouvelles perspectives en microphysique, par LOUIS DE BROGLIE, in *Sciences d'aujourd'hui*. Paris, Albin Michel, 1956; 1 vol. 19 cm.

La thermodynamique et le théorème de l'énergie utilisable, par R. MARCHAL. Paris, Dunod, 1956; 1 vol. 24 cm (présenté par M. G. Darrieus).

Muséum national d'histoire naturelle. *Notulæ systematicæ*. T. XV, fasc. 2 : *Marcel Pichon* 1921-1954, par HENRI HUMBERT, J. LEANDRI. Paris, Laboratoire de phanérogamie du Muséum, 1956; 1 vol. 25 cm (présenté par M. H. Humbert).

Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. *Les applications scientifiques de la notion de régularité*, par PIERRE VERNOTTE. Paris, Service de documentation et d'information technique de l'aéronautique, 1956; 1 fasc. 27 cm.

Une tentative d'interprétation causale et non linéaire de la Mécanique ondulatoire (*La théorie de la double solution*), par LOUIS DE BROGLIE. Paris, Gauthier-Villars, 1956; 1 fasc. 25 cm.

Que sommes-nous, où allons-nous?, par LOUIS DE BROGLIE. Paris, Éditions Estienne, 1956; 1 fasc. 24,5 cm.

Aérothermodynamique fondamentale et notions d'aérothermochimie, par MAURICE ROY. Office national d'études et de recherches aéronautiques. Paris, 1956; 1 fasc. 27 cm.

Collection de logique mathématique. Série A. XI. *La structure algébrique des théories mathématiques*, par L. HENKIN. Paris, Gauthier-Villars, Louvain, E. Nauwelaerts, 1956; 1 fasc. 25 cm.

Les grands problèmes des sciences. VI. *La quantification en théorie fonctionnelle des corpuscules*, par JEAN-LOUIS DESTOUCHES. Paris, Gauthier-Villars, 1956; 1 fasc. 25 cm.

Université de Paris. Les conférences du Palais de la Découverte. Série D, nº 41 : *L'évolution des idées sur la nature des couleurs*, par Mme MARIE-ANTOINETTE TONNELAT. Nº 42 : *La Technique et l'énergie au cours des siècles*, par R. J. FORBES. Paris, 1956; 2 fasc. 18,5 cm.

A general Formula for ellipsoid-to-ellipsoid mapping, by BERNARD H. CHOVITZ. Estratto dal *Bollettino di Geodesia e Scienze Affini*, anno XV, nº 1, 1956; 1 fasc. 24 cm.

A second course of Light, by A. E. E. McKENZIE. Cambridge, At the University Press, 1956; 1 vol. 22 cm.

Contributions to Fourier Analysis, by A. ZYGMUND, W. TRANSUE, MARSTON MORSE,

A. P. Calderon, S. Bochner, in *Annals of mathematics studies*, n° 25. Princeton University Press, 1950; 1 fasc. 25,5 cm.

Curriculum vitæ, de Abílio Fernandes. Coimbra, 1933 et 1942; 2 fasc. 23 cm.

Observations anatomiques et cytologiques sur Narcissus bulbocodium *L.*, par Abílio Fernandes. Extrait des *comptes rendus des séances de la Société de Biologie*, T. CIII, p. 1267, 1930; 1 feuille 24,5 cm.

Chromosomes et classification du genre Narcissus *L.*, par Abílio Fernandes. Extrait des *comptes rendus des séances de la Société de Biologie.* T. CX, p. 1035, 1931 ; 1 feuille 24,5 cm.

L'hétéroploïdie chez le Narcissus bulbocodium *L.*, par Abílio Fernandes. Extrait des *comptes rendus de l'Association des Anatomistes.* 28e réunion (Lisbonne, 10-12 avril 1933) et 1re réunion de la Société Anatomique Portugaise; 1 fasc. 24 cm.

Sur l'origine du Narcissus jonquilloïdes willk, par Abílio Fernandes, in da *Scientia Genetica.* Vol. I, fasc. 1. Torino, 1939; 1 fasc. 24 cm.

Sur le comportement d'un chromosome surnuméraire pendant la mitose, par Abílio Fernandes, in *Scientia Genetica.* Vol. I, fasc. 2-3. Torino, 1939; 1 fasc. 24 cm.

Sôbre a ecologia e a distribuïção geográfica de Narcissus bulbocodium *L.* Var. obesus (salisb.). *Poliploida e cromosomas nucleolares*, par Abílio Fernandes et J. de Barros Neves. In *Boletim da Sociedade Portuguera de Ciências Naturais.* Vol. XIII. Lisboa, 1941 ; 2 fasc. 25,5 cm.

D. António-Xavier Pereira Countinho e a Sociedade Broteriana, par Abílio Fernandes ; 1941 ; 1 fasc. 25,5 cm.

Sôbre a Cario-sistemática da secção « Autumnales » Gay do género Narcissus *L.*, par Abílio Fernandes, in *Associação Portuguera para o progresso das ciências*, 1944 ; 1 fasc. 24 cm.

Sobre a origem de Narcissus Johnstonii Pugsley, par Abílio Fernandes, in *Anales del jardin botánico de Madrid.* T. VI. Madrid, 1946; 1 fasc. 24 cm.

Sur la caryo-systématique du sous-genre Ajax spach du genre Narcissus *L.*, par Abílio Fernandes et Rosette Fernandes, in *Acta Universitatis Coninbrigensis.* Coimbra, 1946; 1 fasc. 25,5 cm.

Herborizacôes nos dominios da fundacão da casa de Bragança. I. Vendas Novas, par Abílio Fernandes, J. Garcia et R. Fernandes. Vol. IV, in *Memorias da Sociedade Broteriana.* Coimbra, 1948; 1 fasc. 24,5 cm.

La méiose chez Narcissus Poetaz « Alsace », par Abílio Fernandes, in *Genetica Iberica.* Vol. II, nos 2-3. Madrid, 1950 ; 1 fasc. 24 cm.

Sobre a cariologia de algumas plantas da serra do gerés, par Abílio Fernandes, in *Agronomia Lusitana.* Vol. XII. Tomo IV, 1950; 1 fasc. 23 cm.

Sobre a possivel contribuição dos heterocromatinosomas no estabelecimento de novos mimeros cromosómicos, par Abílio Fernandes, in *Asociacion Española para el progreso de Las Ciencias*, XXI Congreso, Malaga, 1951 ; 1 fasc. 24 cm.

Conspectus floræ angolensis, par ABÍLIO FERNANDES, in *Taxors*. Vol. I (6). Coimbra, 1952; 1 feuille 24 cm.

Sur le rôle probable des hétérochromatinosomes dans l'évolution des nombres chromosomiques, par ABÍLIO FERNANDES, in *Scientia Genetica*. Vol. IV, fasc. 3. Torino, 1952; 1 fasc. 24 cm.

John Gossweiler (1873-1952), par ABÍLIO FERNANDES, in *Vegetatio*, *Acta Geobotanica*. Vol. IV, fasc. 5, 1954; 1 fasc. 26,5 cm.

Sobre a origem das formas de Narcissus bulbocodium *L. Com* 26 *cromosomas*, par ABÍLIO FERNANDES et J. BARROS NEVES, in *Las Ciencias*. Año VII, n° 2. Madrid; 1 fasc. 24 cm.

Sôbre a origem de Tapeinanthus humilis *Herb.*, par ABÍLIO FERNANDES et ROSETTE FERNANDES, in *Las Ciencias*. Año XI, n° 4. Madrid; 1 fasc. 24 cm.

Poliploidia e ecologia em Narcissus bulbocodium *L.*, par ABÍLIO FERNANDES et ROSETTE FERNANDES, in *Las Ciencias*. Año XIII, n° 1. Madrid; 1 fasc. 24 cm.

Una nova especie do Género Juncums L., par ABÍLIO FERNANDES et J. G. GARCIA, in *Las Ciencias*. Año XIV, n° 2. Madrid; 1 fasc. 24 cm.

Sobre a Heterocromatinização dos cromosomas nucleolares, par ABÍLIO FERNANDES, in *Las Ciencias*. Año XVIII, n° 2, Madrid; 1 fasc. 24 cm.

Sobre a origem de Narcissus Taitii *Henriq*, par ABÍLIO FERNANDES, in *Las Ciencias*. Año XIX, n° 4. Madrid; 1 fasc. 24 cm.

(*à suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 AOUT 1956.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Roger Heim**, Président de l'Union Internationale pour la Conservation de la Nature et de ses ressources, s'exprime en ces termes :

La Cinquième Assemblée générale de l'Union Internationale pour la Protection de la Nature s'est tenue à Edimbourg du 20 au 28 juin 1956, réunissant plus de 320 délégués représentant une quarantaine de pays et huit organisations internationales dont l'UNESCO et la F. A. O. Les représentants des délégations britannique, française, américaine, soviétique, hollandaise, allemande et italienne étaient particulièrement nombreux. Cette manifestation peut être considérée comme la plus décisive tenue par cet organisme depuis sa création, non seulement en raison de son ampleur, mais encore par l'importance des décisions qui y furent prises concernant la définition même de la tâche et des moyens d'existence de l'Union.

La première de ces décisions concerne son appellation même. Les mots « Protection de la Nature » ont semblé à certains évoquer uniquement l'aspect sentimental d'un programme dont l'accent est surtout mis sur le combat perpétuel que livrent quelques hommes éclairés contre le gaspillage des ressources naturelles. Et c'est pour mieux exprimer l'amplitude des objectifs qui, sans négliger le souci de préserver purement et simplement des lambeaux de nature intacte, les forêts, les flores et les faunes, englobent également des préoccupations d'ordre économique, éducatif, social et, avant tout, la préservation du pouvoir de fertilité des sols et du couvert végétal et les moyens d'y parvenir, que l'Assemblée générale a voté à l'unanimité, sur notre proposition, la nouvelle désignation de l'organisation : Union Internationale pour la Conservation de la Nature et de

ses ressources (U. I. C. N.), en anglais : International Union for Conservation of Nature and natural ressources (I. U. C. N.).

Les réunions techniques, très animées, s'appliquaient à la gestion et à l'organisation scientifique de la recherche dans les Réserves naturelles et les Parcs Nationaux, à la conduite et au contrôle de ces territoires selon les conceptions scientifiques modernes, au problème de la myxomatose dont les discussions ont fait l'objet de nombreuses interventions des délégués français et de l'éminent spécialiste australien Ratcliffe, à la restauration des régions dévastées par l'exploitation humaine, comme les contrées minières et industrielles, et aux meilleurs moyens de disposer des résidus d'exploitation, enfin à l'aménagement rationnel du paysage et au rôle qu'à ce propos des spécialistes de l'écologie pourraient jouer.

Des vœux ont été formulés concernant la protection de l'éléphant de Ceylan et du dugong, l'organisation d'une enquête sur l'état actuel des populations survivantes de lions d'Asie et de rhinocéros de l'Inde. Un autre s'applique à la protection des richesses animales et végétales de l'archipel des Galapagos, dont Darwin, il y a plus de cent ans, découvrit l'extraordinaire variété et qui malheureusement a fait l'objet, depuis, de graves exterminations sur la tortue géante, le grand lézard terrestre et de multiples oiseaux.

Une résolution s'est appliquée à la création d'un Comité des Caraïbes destiné à assurer un échange d'informations et l'étude de problèmes locaux relatifs à la conservation au Mexique, aux Antilles, en Amérique centrale et au Venezuela.

Deux résolutions particulières qui intéressent spécialement l'opinion française ont été formulées avec insistance pour que le gouvernement français examine avec un souci nouveau le sort de deux domaines d'un haut intérêt qui appartiennent au patrimoine scientifique de tous. L'Assemblée a demandé que le projet d'autoroute qui doit tronçonner la forêt de Fontainebleau et qui conduirait à l'appauvrissement biologique de l'un des plus célèbres sanctuaires naturels du monde soit modifié afin d'éviter, en le contournant, la traversée de ce massif d'intérêt exceptionnel. D'autre part, elle a demandé que le plan d'aménagement hydroélectrique de la Plaine des Lacs, en Nouvelle-Calédonie, dont la réalisation entraînerait la disparition d'espèces rarissimes d'arbres et de plantes, notamment d'Araucarias et du *Casuarina deplanchiana*, tienne compte de la valeur exceptionnelle de cette flore qui doit être sauvegardée.

Enfin, l'un des vœux les plus importants concerne l'étude systématique, dans chaque pays intéressé, des transformations produites sur la faune et la flore par la disparition du lapin sous l'action de la myxomatose. Les rapports présentés au Congrès permettent de poursuivre dans les meilleures conditions les travaux déjà esquissés.

L'Assemblée a bien voulu rendre hommage à notre pays en assurant à l'unanimité la réélection du Président sortant pour un terme de deux ans qui termine son mandat. The Rt. Hon. Lord Hurcomb demeure Vice-Président, tandis que sont élus aux mêmes fonctions MM. V. van Straelen (Belgique) et E. Beltran (Mexique).

Une partie des débats a concerné la situation financière de l'Union. Celle-ci, forte de l'impulsion qui lui fut donnée dès ses débuts, grandissant avec l'intérêt croissant qui est aujourd'hui manifesté dans le monde pour tout ce qui touche à la conservation des ressources naturelles, ne parviendra plus à faire face à l'ampleur de sa tâche si ses moyens matériels ne s'élèvent pas à la mesure de ce que l'opinion exige d'elle. Un appel vigoureux à la bonne volonté de tous les participants, de tous les membres de l'Union, de tous les pays qui lui manifestent de l'attention et qui ont un intérêt à ce que l'organisation survive a été lancé par le Congrès unanime, dans l'espérance que cette impérieuse sollicitation sera entendue.

Un hommage doit être rendu enfin à l'efficace et impeccable organisation du Comité britannique, à la légendaire hospitalité écossaise et aux efforts de tous les amis que l'Union compte en Grande-Bretagne, grâce auxquels est due avant tout la brillante réussite qu'a constituée ce Congrès.

PHYSIOLOGIE. — *Cyanocobalamine (vitamine B_{12}) et indice chronologique vestibulaire*. Note de M. **Georges Mouriquand**, Mme **Violette Edel** et Mlle **Renée Chighizola**.

Nos recherches poursuivies depuis 1934 sur l'indice chronologique vestibulaire (L. Lapicque) ou chronaxie vestibulaire (C. V.) (G. Bourguignon) nous ont amenés à utiliser la technique de ce dernier dans l'étude des réactions observées dans certaines dysvitaminoses (avitaminoses ou hypervitaminoses B, C et A) ainsi que dans diverses médications et intoxications (plomb, benzol, arsenic, alcool, etc.).

Elle nous a montré qu'il existait à ce point de vue principalement trois types de substances, les unes élévatrices de la C. V., les autres abaissantes, les autres « neutres » (1).

En ce qui concerne les substances médicamenteuses, nous avons noté que dans la majorité des cas (non dans tous) les substances abaissantes de la C. V. étaient neuroexcitatrices [type thyroxine, caféine, amphétamine, acide glutamique et ses sels (2), alcool, etc.].

Par contre, les substances « élévatrices » de la C. V. sont pour une grande part à actions neurotrophiques stabilisantes (type acide phosphorique, chlorhydrate et monophosphate de thiamine), en général vitamines du

groupe B, acide ascorbique, saccharose, acide arsénieux [aux doses thérapeutiques (chorée), chlorpromazine ([3]), etc.].

Cette opposition d'action neurologique entre les deux types chronaxiques s'observe donc dans la majorité des cas, mais certaines exceptions ne peuvent être exclues. La dose employée peut en être, en particulier, responsable (exemple : action élévatrice de l'axerophtol à doses faibles et abaissante à doses fortes). D'autre part l'action neuroexcitatrice peut s'associer à une action stabilisatrice (thyroxine, cas du myxœdème, etc.).

Nous attachant surtout à l'étude des vitamines du groupe B, nous avons donc noté que la grande majorité d'entre elles étaient pourvues d'une action élévatrice de la C. V., sauf nicotamide (abaissante) et acide nicotinique (neutre).

En ce qui concerne le chlorhydrate de thiamine nous avons montré, en collaboration avec MM. Charonnat, Lechat et Chareton ([4]) qu'il existe une différence nette d'action chronaxique entre les deux fractions de sa molécule, la fraction pyrimidique étant élévatrice, la fraction thiazolique abaissante de la C. V., l'action de la première primant celle de la seconde.

Le complexe vitaminique B [comprenant par exemple B_1, B_2P.P.B_6, pantothénate de Ca (becozyme)] est malgré la présence de P. P. (abaisseur) fortement élévateur de la C. V.

Même action élévatrice du monophosphate de thiamine ([5]).

Dans ces conditions, il était intéressant de se demander à quel groupe C. V. appartenait la vitamine B_{12} (ou cyanocobalamine). On sait son important rôle neurotrophique et neurostabilisateur comme en témoigne avant tout son action sur les accidents neurologiques (médullaires) de la maladie de Biermer (qui échappent à l'action de l'acide folique de B_1) et sur diverses neuropathies telles que névralgies, polynévrites, poliomyélite, troubles neuropsychiques de l'enfance, etc. Rappelons que son action anabolique en particulier sur la protéinogénèse et sur le sang leur est associée.

Cette action neurotrophique stabilisatrice affirmée par la clinique permettait de rattacher hypothétiquement B_{12} au groupe des substances élévatrices de la C. V.

Notre expérimentation sur le Pigeon a confirmé cette hypothèse.

Voici parmi d'autres de même ordre les résultats obtenus par injections intramusculaires de doses 1000 à 5 000 μg (Docemine).

Injection 1 M de 1000 μg-C. V. : 0 mn, 10 σ; 5 mn, 3 σ (id. 10 mn); 15 mn, 4 σ; 20 mn, 6 σ; 30 mn, 12 σ (id. 35 mn); 40 mn, 13 σ (id. jusqu'à 70 mn); donc élévation de 3 σ à la 40e minute.

Après chute C. V. de la 3e à la 20e minute, elle dépasse la normale à la 30e minute.

A. Injection 1 M de 5 000 μg-C. V. : 0 mn, 10 σ; 5 mn, 2 σ; 12 mn, 8 σ; 20 mn, 12 σ; 25 mn, 13 σ; 30 mn, 15 σ (id. 35, 40 et 45 mn).

Après chute subnormale jusqu'à la 12e minute, élévation après la 20e. Élévation totale de 5 σ en 30 minutes.

48 h après, 12 σ (persistance d'une certaine élévation).

B. Injection de 5 000 μg-C. V. : 0 mn, 10 σ; 5 mn, 3 σ (id. 10 mn); 15 mn, 5 σ (id. 20 mn); 25 mn, 8 σ (id. 30 mn); 35 mn, 12 σ; 40 mn, 13 σ; 45 mn, 14 σ (id. 50 mn); 55 mn, 15 σ; 60 mn, 16 σ; 65 mn, 16 σ.

Donc élévation totale de 6 σ à la 60e minute.

Après chute subnormale pendant 25 mn, la C. V. dépasse la normale à la 35e minute.

Le chiffre maximum n'est pas dépassé pour une dose donnée (plafond).

L'importance de l'élévation de la C. V. est proportionnelle à la dose de B_{12}, comme pour toute substance élévatrice (de même l'abaissement pour les substances abaissantes).

Si nous analysons la courbe de la C. V. obtenue chez le Pigeon par injection de 5 000 μg de B_{12}, nous notons qu'elle comporte deux parties : une première succédant immédiatement à l'injection et caractérisée par un abaissement primordial de la C. V., une deuxième débutant vers la minute où s'amorce une élévation progressive qui retrouve son point de départ et le dépasse notablement par la suite.

Cette action diphasique sur la C. V. nous l'avons retrouvée après les injections de chlorhydrate de thiamine, comme P. Chauchard l'a vue dans la chronaxie neuromusculaire.

A quoi est-elle due ?

Notons tout d'abord que n'importe quelle injection intramusculaire (même d'eau bidistillée, même une simple piqûre) entraîne dans les minutes qui suivent une chute de la C. V. avec récupération rapide de son niveau de départ qui, dans ces cas, n'est généralement pas dépassé.

Dans les injections fortes (100 mg) de chlorhydrate de thiamine, la chute C. V. est plus durable, surtout si la substance est lyophilisée [6] (dans ce dernier cas surtout, la longueur du temps de chute C. V. permet d'apprécier l'importance du choc infraphysique).

Mais dans tous ces cas la phase de dépression C. V. est suivie d'une phase d'élévation proportionnelle à la dose injectée ou ingérée.

Nous avons vu qu'il en est de même pour B_{12} qui, après un temps de dépression C. V. primordiale, provoque une élévation notable de la C. V.

D'autre part des recherches antérieures portant sur le chlorhydrate et le monophosphate de thiamine, le complexe vitaminique B et l'acide ascorbique [7] nous ont montré qu'une mise au contact de l'air de ces substances (jours, semaines, mois) provoque une modification de l'activité « élévatrice » de la C. V. en l'atténuant ou même en l'inversant (passage de l'action élévatrice à l'abaissante) sans changer leur action thérapeutique : antibéribérique et antiscorbutique.

Nous avons pu provoquer la même « inversion » de l'action C. V. de la fraction pyrimidique du chlorhydrate de thiamine et pour la fraction thiazolique son pouvoir abaisseur a été bloqué ([8]). De même pour nicotamide qui perd son pouvoir abaisseur.

Nous avons appliqué à la vitamine B_{12} (1000 ou 5000 µg) la même technique du contact de l'air et obtenu les résultats suivants :

1° Injection 1 M de 5 000 µg, *contact de l'air*, 23 jours : 0 mn, 10 σ; 5 mn, 3 σ (id. 10 mn); 15 mn, 4 σ; 20 mn, 5 σ; 25 mn, 7 σ; 30 mn, 7 σ; 35 mn, 8 σ; 40 mn, 10 σ (id. 45 mn); 50 mn, 12 σ; 55 à 65 mn, 12 σ; donc faible élévation totale de 2 σ à la 50e minute; *pour non aéré* même nombre à 35 mn et maximum atteint en 60 mn, 16 σ.

2° Injection 1 M de 5 000 µg, *contact de l'air*, 7 jours : 0 mn, 10 σ; 5 mn, 2 σ (id. 10 mn); 15 mn, 4 σ; 20 mn, 7 σ (id. 25 mn); 30 mn, 12 σ; 35 mn, 13 σ (id. 40 mn); 50 mn, 14 σ; moindre atténuation par 7 jours de contact de l'air qu'après 23 jours.

Dans le cas de B_{12}, bien qu'il n'y ait pas inversion du sens C. V. [les doses employées étant faibles (5 mg) par rapport aux fortes doses employées dans le cas du chlorhydrate de thiamine (50-100 mg) nécessaires à affirmer l'inversion], les résultats ont été de même ordre, consistant dans ce cas en une atténuation nette du pouvoir élévateur de B_{12}, surtout après un contact de l'air prolongé.

A quoi est due cette modification d'action C. V. de B_{12} (comme celle des autres vitamines du groupe B, de la vitamine C, sous l'influence de l'air) ? Nous l'ignorons, et des recherches chimiques, sans doute délicates, pourront peut-être nous l'apprendre en montrant ou non un changement dans la constitution de la molécule. On peut penser en tout cas au rôle de l'oxygénation.

Ce que nous savons en ce qui concerne le chlorhydrate de thiamine et les vitamines du groupe B et C, c'est que leur inversion d'action C. V. ne modifie pas leur action thérapeutique.

En est-il de même pour B_{12} ? Des recherches restent nécessaires pour l'affirmer, mais le rapprochement, à ce point de vue, avec les vitamines envisagées semble permis.

Pour B_{12} comme pour B_1 cette action thérapeutique porte, on le sait, sur le métabolisme des glucides (avec une action particulière de B_{12} sur la protéinogénèse), s'oppose à l'élévation sanguine de l'acide pyruvique, à la diminution de l'oxygénation cérébrale. Ce sont là des éléments de leurs actions neurotrophiques stabilisatrices. Doit-on les rapprocher de leur action sur la C. V. ?

En tout cas il n'apparaît pas pour les autres vitamines du même groupe B et pour l'acide ascorbique qu'une liaison étroite existe entre leur action thérapeutique et leur action C. V., puisque l'inversion du pouvoir de l'une

ne modifie pas celui de l'autre. En attendant des preuves expérimentales on peut penser qu'il en est de même pour B_{12}.

Dans ces conditions, l'action élévatrice de B_{12}, comme des autres vitamines de son groupe, peut apparaître seulement comme un indicatif de probabilité de son action neurotrophique stabilisatrice sur un centre nerveux particulier (encore inconnu), mais ne saurait être retenue comme comportant une action thérapeutique clinique dont les facteurs semblent différents.

Cette dissociation d'action indique la complexité du problème. Il reste le fait que B_{12} se rattache au groupe des « élévateurs » de la C. V. et se lie sous cet angle à la grande majorité des vitamines du groupe B et autres substances neurotrophiques stabilisatrices, sans qu'il soit possible, pour l'instant, d'aller au-delà de ce rapprochement.

(1) G. MOURIQUAND et J. COIGNARD, *Presse Médicale*, n° 12, mars 1946, p. 173.
(2) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1759.
(3) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 844.
(4) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1396.
(5) G. MOURIQUAND, V. EDEL et R. CHIGHIZOLA, *Presse Médicale*, n° 59, sept. 1955, p. 1193-1194.
(6) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2267.
(7) *Revue Internationale de Vitaminologie*, t. XXV, Cahier 2, 1954, p. 199.
(8) G. MOURIQUAND, R. CHARONNAT, P. LECHAT, V. EDEL et R. CHIGHIZOLA, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 680.

M. **ALBERT PÉRARD** présente l'Ouvrage suivant : *Ve Congrès international de Chronométrie. Procès-verbaux et Mémoires,* recueillis par PAUL LIBESSART et présentés par RENÉ BAILLAUD.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée :

— de la réunion à Paris, à partir du 29 août, du **VIe CONGRÈS INTERNATIONAL DE LA SCIENCE DU SOL**;

— du **Ve CONGRÈS INTERNATIONAL POUR L'ÉTUDE DU QUATERNAIRE** qui aura lieu, à Madrid et à Barcelone, du 20 septembre au 3 octobre 1957.

M. **SOLEYMAN DEYHIMI** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Existence des représentations intégrales dans les cônes convexes*. Note (*) de M. **Gustave Choquet**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On étend partiellement les résultats obtenus dans une précédente Note au cas des cônes à base compacte non métrisable, et l'on étudie les particularités qui se produisent lorsque ces cônes sont réticulés.

Pour les notations et définitions, on se reportera à une Note précédente (¹).

Cas de $\mathcal{B}$ non métrisable. — Les difficultés proviennent de ce qu'on ignore si le lemme 4 (¹) est encore valable. Ce lemme était basé sur le résultat suivant : pour toute application continue f de X compact métrisable sur Y compact, il existe une application abs. mes. g de Y dans X telle que $f\circ g =$ identité. Or cet énoncé ne s'étend pas au cas de X non métrisable, même lorsque Y est métrisable.

Introduisons les conditions α et β suivantes $\left(\text{où } \mathcal{E}' = \overline{\mathcal{E}} \cap \complement \mathcal{E}\right)$:

α. Tout compact de $\complement \mathcal{E}$ est évitable ;

β. Tout compact K de $\mathcal{E}'$ est évitable à l'aide de $\left(\overline{\mathcal{E}} \cap \complement K\right)$.

On peut montrer que la condition β est vérifiée lorsque tout compact de $\mathcal{E}'$ admet au moins un point isolé, par exemple lorsque $\mathcal{E}'$ est dénombrable.

On peut alors démontrer le théorème suivant :

Théorème 2. — *Si la base compacte $\mathcal{B}$ du cône $\mathcal{C}$ satisfait à l'une des conditions α ou β, alors pour tout G_δ de $\overline{\mathcal{E}}$ contenant $\mathcal{E}$, tout point de $\mathcal{C}$ est la résultante d'au moins une mesure μ portée par ce G_δ (en particulier si $\mathcal{E}$ est un G_δ de $\overline{\mathcal{E}}$, il existe alors une telle mesure μ portée par $\mathcal{E}$; c'est le cas par exemple si $\mathcal{E}$ est localement compact ou si $\mathcal{E}'$ est dénombrable).*

Corollaire. — *Si $\mathcal{E}'$ est dénombrable, tout point de $\mathcal{C}$ est la résultante d'une mesure portée par $\mathcal{E}$.*

La démonstration du théorème 2 repose sur le lemme suivant :

Lemme 7. — *Pour tout voisinage ouvert V de $\mathcal{E}$ dans $\mathcal{B}$, il existe un autre voisinage ouvert W de $\mathcal{E}$ tel que toute mesure μ portée par W soit équivalente à une mesure de la forme $\sum_1^\infty \mu_n$, où chaque μ_n est stable relativement à V.*

Il est douteux qu'on puisse démontrer dans le cas général l'existence d'une μ de résultante x et portée par $\mathcal{E}$ $\left[\text{en ce sens que } \mathcal{E} \text{ soit } \mu\text{-mesurable et que } \mu\left(\complement \mathcal{E}\right) = 0\right]$. En effet on peut construire un convexe compact $\mathcal{B}$ dont l'ensemble $\mathcal{E}$ n'est pas abs. mes. Remarquons pour cela que si un convexe $\mathcal{A}$ est un produit de convexes $\mathcal{A}_i$, on a la relation $\mathcal{E} = \prod_{i\in I} \mathcal{E}_i$ entre les ensembles de

points extrémaux de $\mathcal{A}$ et des $\mathcal{A}_i$. On déduit aisément de là que si chaque $\mathcal{A}_i$ est un convexe compact dont l'ensemble $\mathcal{E}_i$ est homéomorphe à $]0,1[$, avec $\overline{\mathcal{E}}_i$ homéomorphe à $[0,1]$, et si I n'est pas dénombrable, l'ensemble $\mathcal{E}$ de $\mathcal{A}$ n'est pas abs. mes.

Cas de $\mathcal{C}$ réticulé :

COROLLAIRE [du théorème 1 de la Note précédente ([1]) et du théorème 2 d'une autre Note ([2])]. — *Dans un simplexe $\mathcal{B}$ compact et métrisable, tout point est le barycentre d'une mesure et d'une seule portée par l'ensemble $\mathcal{E}$ des points extrémaux de $\mathcal{B}$.*

Ce corollaire fournit une démonstration nouvelle simple de divers théorèmes de l'analyse classique : Par exemple il donne immédiatement le résultat de R. S. Martin sur la représentation des fonctions harmoniques positives dans un domaine de Green.

THÉORÈME 3 (stabilité des représentations dans les treillis métrisables). — *Soit $\mathcal{B}$ un simplexe compact et métrisable. Pour tout $\varepsilon > 0$, il existe un $\lambda > 0$ tel que si μ_1 et μ_2 sont deux mesures équivalentes de masses totales* 1 *et portées par $\mathcal{E}_\lambda$, on ait $d(\mu_1, \mu_2) < \varepsilon$* (pour la métrique choisie sur $\mathcal{M}$).

Ce théorème inclut évidemment le théorème d'unicité des représentations par une mesure portée par $\mathcal{E}$. Il ne peut s'étendre à aucun cône $\mathcal{C}$ non réticulé.

THÉORÈME 4. — *Soit $\mathcal{C}$ un cône* réticulé *à base compacte $\mathcal{B}$. Soit $\mathcal{R}$ l'ensemble des points de $\mathcal{C}$ représentables par une mesure portée par $\mathcal{E}$ (autrement dit $\mathcal{R} = \varphi(\mathcal{M}(\mathcal{E}))$). Soit $\mathcal{N}$ l'ensemble des points* purement non représentables *de $\mathcal{C}$ ($x \in \mathcal{N}$ si pour tout $y \prec x$ (où $y \neq 0$), y n'est pas représentable) (c'est un cône convexe et un sous-treillis héréditaire de $\mathcal{C}$.*

Alors $\mathcal{R}$ est héréditaire, c'est-à-dire que si $y \prec x$ et $x \in \mathcal{R}$, on a $y \in \mathcal{R}$.

D'autre part, $\mathcal{C}$ est somme directe *de $\mathcal{R}$ et $\mathcal{N}$, c'est-à-dire que tout $x \in \mathcal{C}$ s'écrit d'une façon et d'une seule $x = x_1 + x_2$, où $x_1 \in \mathcal{R}$ et $x_2 \in \mathcal{N}$.*

Si $\mathcal{B}$ est métrisable, ce théorème est trivial puisque $\mathcal{R} = \mathcal{C}$ d'après le théorème 1.

(*) Séance du 6 août 1956.

([1]) G. CHOQUET, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 555.

([2]) G. CHOQUET, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 699.

RELATIVITÉ. — *Conditions d'intégrabilité du champ électromagnétique singulier.* Note (*) de M. **MICHEL CAHEN**, présentée par M. Georges Darmois.

La donnée sur une variété riemannienne V_4 d'un champ électromagnétique singulier, solution des équations de Maxwell assure l'existence sur cette variété de deux familles de surfaces tangentes au cône lumineux et orthogonales entre elles.

1. Nous considérons une variété différentiable V_4 munie d'une métrique de

type hyperbolique normal. Un champ électromagnétique singulier est caractérisé par un tenseur antisymétrique $F_{\alpha\beta}$ satisfaisant aux deux conditions

$$\eta^{\alpha\beta\gamma\delta}F_{\alpha\beta}F_{\gamma\delta}=0; \tag{1}$$

$$F_{\alpha\beta}F^{\alpha\beta}=0, \tag{2}$$

où $\eta^{\alpha\beta\gamma\delta}$ est le tenseur élément de volume. Ces $F_{\alpha\beta}$ sont donc les composantes d'un bivecteur simple de mesure nulle et peuvent se mettre sous la forme

$$F_{\alpha\beta}=u_\alpha l_\beta-u_\beta l_\alpha, \tag{3}$$

où l_α est un vecteur de longueur nulle et u_α un vecteur du genre espace situé dans le 3-plan tangent au cône le long de $\vec{l}$; le tenseur adjoint

$$\overset{*}{F}{}^{\alpha\beta}=\frac{1}{2}\eta^{\alpha\beta\gamma\delta}F_{\gamma\delta} \tag{4}$$

représente le bivecteur simple orthogonal au précédent. Ses composantes sont

$$\overset{*}{F}_{\alpha\beta}=v_\alpha l_\beta-v_\beta l_\alpha, \tag{5}$$

où v_α est un vecteur orthogonal à $\vec{l}$ et à $\vec{u}$. Le tenseur d'impulsion-énergie $\tau_{\alpha\beta}$ de ce champ est

$$\tau_{\alpha\beta}=\xi^2 l_\alpha l_\beta. \tag{6}$$

Se donner $\tau_{\alpha\beta}$ revient donc à se donner le vecteur $\vec{l}$ ou le 3-plan tangent au cône et un scalaire ξ. $(\xi^2=|\vec{u}|^2=|\vec{v}|^2)$. Un tel champ a été étudié par Mariot.

2. Le problème de l'intégrabilité du 3-plan ne dépend manifestement que des conditions imposées au tenseur $\tau_{\alpha\beta}$. En relativité générale la métrique $g_{\alpha\beta}$ est liée au champ par le système des équations d'Einstein

$$R_{\alpha\beta}=\tau_{\alpha\beta}. \tag{7}$$

Soit une famille de repères orthonormés dans lesquels le vecteur $\vec{l}$ est défini par

$$\vec{l}=\vec{e}_0-\vec{e}_3. \tag{8}$$

Les composantes de $\tau_{\alpha\beta}$ dans ces repères sont

$$\tau_{00}=\tau_{03}=\tau_{33}=\xi^2, \tag{9}$$

$$\tau_{11}=\tau_{12}=\tau_{22}=\tau_{10}=\tau_{20}=\tau_{13}=\tau_{23}=0. \tag{10}$$

Nous allons déduire de (7) des relations sous forme finie entre les coefficients de la connexion, par l'intermédiaire des identités de conservation

$$\nabla_\alpha\tau^\alpha{}_\beta=0. \tag{11}$$

La métrique rapportée à notre famille de trièdres s'écrit

$$ds^2=(\omega^0)^2-\sum_{i=1}^{3}(\omega^i)^2, \tag{12}$$

où ω^α désigne un système fondamental de formes de Pfaff. Nous noterons $\omega_\alpha{}^\beta$ les formes de connexion et $\gamma_\alpha{}^\beta{}_\rho$ les coefficients de Ricci

$$d\omega^\alpha = \omega^\beta \wedge \omega_\beta{}^\alpha, \qquad \omega_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta\rho}\omega^\rho.$$

Les conditions de conservation s'écrivent

(13) $$2\xi\left(\frac{\partial}{\partial x^0} - \frac{\partial}{\partial x^3}\right)\xi + \xi(\gamma_{311} + \gamma_{322} - 2\gamma_{300} - 2\gamma_{033} - \gamma_{011} - \gamma_{022}) = 0,$$

(14) $$\xi^2(\gamma_{103} + \gamma_{130} - \gamma_{100} - \gamma_{133}) = 0,$$

(15) $$\xi^2(\gamma_{203} + \gamma_{230} - \gamma_{200} - \gamma_{233}) = 0.$$

Donc

(16) $$\gamma_{103} + \gamma_{130} - \gamma_{100} - \gamma_{133} = 0,$$

(17) $$\gamma_{203} + \gamma_{230} - \gamma_{200} - \gamma_{233} = 0.$$

Le 3-plan tangent au cône lumineux le long de $\vec{l}$ a pour équation

(18) $$\omega^0 + \omega^3 = 0.$$

Pour qu'il soit intégrable, il faut et il suffit que

(19) $$(\omega^0 + \omega^3) \wedge (d\omega^0 + d\omega^3) = 0,$$

ce qui conduit à

(20) $$\gamma_{102} - \gamma_{201} + \gamma_{231} - \gamma_{132} = 0,$$

(21) $$\gamma_{133} + \gamma_{100} - \gamma_{103} - \gamma_{130} = 0,$$

(22) $$\gamma_{233} + \gamma_{200} - \gamma_{203} - \gamma_{230} = 0.$$

Deux des conditions d'intégrabilité (21), (22) sont donc satisfaites en vertu des relations de conservation. On peut montrer que les équations (7) ne suffisent pas à assurer la complète intégrabilité de (18). Il est utile de donner une autre forme à ces conditions (20), (21), (22). Des équations de structure nous tirons

(20′) $$\omega^0 \wedge \omega^3 \wedge d(\omega^0 + \omega^3) = 0,$$

(21′) $$\omega^2 \wedge (\omega^0 + \omega^3) \wedge d(\omega^0 + \omega^3) = 0,$$

(22′) $$\omega^1 \wedge (\omega^0 + \omega^3) \wedge d(\omega^0 + \omega^3) = 0.$$

On peut interpréter ce système. Il assure l'existence d'une surface intégrale tangente au cône lumineux et passant par une courbe d'espace l quelconque dont la tangente est contenue dans le 3-plan normal à $\vec{l}$. L'équation de cette surface est

$$\omega^0 + \omega^3 = 0, \qquad \alpha\omega^1 + \beta\omega^2 = 0,$$

α et β étant des fonctions fixées par l et par

$$(\omega^0 + \omega^3) \wedge (\alpha\omega^1 + \beta\omega^2) \wedge d(\alpha\omega^1 + \beta\omega^2) = 0.$$

3. Nous pouvons nous arranger pour que les composantes du tenseur F_α

que nous n'avons pas considéré jusqu'ici aient dans les repères orthonormés la valeur

(23) $$F_{01} = -\xi = F_{31},$$

(24) $$F_{02} = F_{03} = F_{23} = F_{12} = 0.$$

Ce tenseur est solution des équations de Maxwell

(25) $$\nabla_\alpha F^{\alpha\beta} = 0, \qquad \nabla_\alpha \overset{\star}{F}{}^{\alpha\beta} = 0.$$

Il existe cinq combinaisons linéaires des équations de Maxwell ne dépendant que des coefficients de Ricci. Nous les écrirons sous deux formes

(26) $$\gamma_{103} + \gamma_{130} - (\gamma_{133} + \gamma_{100}) = 0,$$

(27) $$\gamma_{203} + \gamma_{230} - (\gamma_{233} + \gamma_{200}) = 0,$$

(28) $$\gamma_{311} - \gamma_{322} + (\gamma_{022} - \gamma_{011}) = 0,$$

(29) $$\gamma_{213} - \gamma_{312} - (\gamma_{210} - \gamma_{012}) = 0,$$

(30) $$\gamma_{021} - \gamma_{120} + (\gamma_{123} - \gamma_{321}) = 0,$$

(26′) $$\omega^2 \wedge (\omega^0 + \omega^3) \wedge d(\omega^0 + \omega^3) = 0,$$

(27′) $$\omega^1 \wedge (\omega^0 + \omega^3) \wedge d(\omega^0 + \omega^3) = 0,$$

(28′) $$(\omega^0 + \omega^3) \wedge (\omega^1 d\omega^2 + \omega^2 \wedge d\omega^1) = 0,$$

(29′) $$\omega^1 \wedge (\omega^0 + \omega^3) \wedge d\omega^1 = 0,$$

(30′) $$\omega^2 \wedge (\omega^0 + \omega^3) \wedge d\omega^2 = 0.$$

On retrouve une fois de plus deux des conditions d'intégrabilité (21), (22). Les formules (26′), (27′), (29′), (30′) expriment que les deux systèmes de Pfaff

$$\omega^0 + \omega^3 = 0, \qquad \omega^0 + \omega^3 = 0,$$
$$\omega^1 = 0, \qquad \omega^2 = 0,$$

sont complètement intégrables. Il y a donc deux familles de surfaces tangentes au cône de lumière et au champ électrique d'une part, au cône de lumière et au champ magnétique d'autre part.

(*) Séance du 20 août 1956.

(1) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation*, Masson, 1955, p. 18-26.

MÉTROLOGIE. — *Sur la mesure interférentielle des longueurs par une méthode d'observation photoélectrique*. Note de MM. **JEAN TERRIEN** et **JEAN HAMON**, présentée par M. André Danjon.

Pour la mesure interférentielle des longueurs, une méthode d'observation photoélectrique a été mise au point, qui accroît la précision et diminue certains risques d'erreurs par rapport aux méthodes visuelles ou photographiques.

Les succès de l'observation photoélectrique pour l'analyse des structures

hyperfines des raies spectrales par P. Jacquinot et ses collaborateurs [1] nous ont incités à adapter cette méthode à la mesure précise des longueurs d'onde, et plus généralement des longueurs, qui a été pratiquée jusqu'ici par observation visuelle ou photographique. Nous espérons, de plus, éliminer certaines erreurs, raccourcir la durée des observations, et surtout rendre facile l'extension vers l'infrarouge. Après divers essais échelonnés sur plusieurs années, nous pensons maintenant obtenir par l'observation photoélectrique une précision supérieure à celle de l'observation visuelle, et pouvoir étudier des interférences invisibles à l'œil faute de contraste.

L'interféromètre de Michelson du Bureau International [2] est muni d'une lame compensatrice qu'on peut incliner de très petits angles d'une façon repérable, dans un domaine qui fait varier la différence de marche de 1,5 à 2 longueurs d'onde. L'image réelle des anneaux à l'infini est reçue sur une petite ouverture centrée qui définit un cône de rayons d'angle solide Ω; la différence de phase entre le bord et le centre de cette ouverture est $\Delta\varphi = p\Omega$, p étant l'ordre d'interférence. Le flux de rayonnement transmis par cette ouverture est reçu par un photomultiplicateur au césium-antimoine du Laboratoire d'Électronique et de Physique appliquées, et mesuré au galvanomètre. Ce flux passe par des maxima M et des minima m lorsqu'on incline progressivement la compensatrice. On repère les positions de la compensatrice pour lesquelles ce flux prend la valeur moyenne 0,5 $(M + m)$ et l'on en déduit par interpolation la phase φ à une position arbitraire, fixée à l'avance, de la compensatrice; cette donnée est utilisable selon les procédés bien connus pour la comparaison des longueurs d'onde ou la mesure des longueurs.

Cette phase mesurée φ est la phase au centre φ_0 des anneaux, augmentée de 0,5 $\Delta\varphi$ à cause de l'aire finie de l'ouverture. Elle est aussi la phase sur le cercle de rayon $R/\sqrt{2}$ centré sur l'ouverture de rayon R, ce qui montre que l'on peut mesurer le rapport de deux longueurs d'onde sans s'occuper de la dimension de l'ouverture. Ce rapport est l'inverse du rapport des ordres d'interférence dans une même différence de marche, qui est celle des rayons légèrement inclinés focalisés sur le cercle de rayon $R/\sqrt{2}$, corrigée comme toujours de la dispersion de l'interféromètre. On détermine cette dispersion par des observations analogues à une différence de marche voisine de zéro.

Si la visibilité réelle est V_0, la visibilité observée $(M - m)/(M + m)$, par suite du mélange des interférences transmises par l'ouverture, est réduite à

$$V = V_0 \frac{\sin \frac{\Delta\varphi}{2}}{\frac{\Delta\varphi}{2}}$$

tandis que le flux moyen disponible est $F = F_0 \Delta\varphi$. Le compromis entre un flux intense facilement mesurable et une visibilité suffisante peut être cherché au maximum du produit VF, qui s'obtient pour $\Delta\varphi = \pi$. Si les fluctuations du courant photoélectrique ont pour seule cause l'effet grenaille de ce courant, le meilleur rapport du signal au bruit est obtenu pour $\Delta\varphi = 0{,}78\,\pi$.

Dans la méthode d'observation visuelle ou photographique, on mesure le diamètre de plusieurs anneaux; on risque donc des erreurs si la coma et la distorsion de l'objectif ne sont pas négligeables; ces aberrations sont sans effet sur l'observation photoélectrique qui est quasi axiale. On évite aussi les incertitudes de la mesure du diamètre d'un anneau diffus, et les erreurs systématiques d'appréciation qui dépendent de la luminance, de la visibilité et de la couleur. Enfin, il devient facile d'éloigner l'observateur et d'améliorer la stabilité thermique de l'interféromètre.

Ayant mesuré avec précision, par la méthode visuelle en usage depuis longtemps et décrite par A. Pérard ([3]), à la différence de marche de 125 mm, la longueur d'onde de radiations du mercure 198, on a éprouvé la méthode d'observation photoélectrique en répétant ces mesures dans des conditions aussi semblables que possible. La radiation verte du mercure $\lambda = 0{,}546\,075\,29$ dans l'air normal étant prise pour étalon, on a obtenu alors les longueurs d'onde des autres radiations indiquées à la deuxième colonne du tableau suivant :

Observation visuelle (μ)	Observation photoélectrique (μ).
0,579 066 24	0,579 066 24
0,576 959 81	0,576 959 80
0,435 833 72	0,435 833 73

Cette concordance excellente n'exclut évidemment pas la possibilité d'erreurs indépendantes du mode d'observation, provenant par exemple des défauts de planéité des miroirs, erreurs que nous n'avons pas encore éliminées complètement, mais elle ôte tout scrupule à l'emploi de l'observation photoélectrique en métrologie interférentielle de précision.

(1) P. Jacquinot et C. Dufour, *J. Recherches du Centre National de Recherches scientifiques* (Laboratoire Bellevue), 6, 1948, p. 92.

(2) A. Michelson, *Détermination expérimentale de la valeur du mètre en longueurs d'onde lumineuses* (*Travaux et Mémoires du B. I. P. M.*, 11, 1895).

(3) *Revue d'Optique*, 7, 1928, p. 1-27 et *Réunions de l'Institut d'Optique*, 6e année, 1935, 1re réunion, p. 1-25.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude du rayonnement γ provenant de la désexcitation du niveau à* 8,06 MeV *dans* ^{14}N. Note (*) de MM. **Pierre Lehmann, Antoine Lévêque** et **Robert Pick**, transmise par M. Francis Perrin.

Les rayons γ provenant de la désexcitation du niveau à 8,06 MeV dans ^{14}N ont été étudiés; le rapport des transitions partant du niveau de 3,95 MeV pour aboutir au fondamental et au niveau de 2,31 MeV est de $(5,5 \pm 1).10^{-2}$; la transition E_1 entre les deux premiers états $T=1$ se trouve réduite d'un facteur 20.

L'état à 3,95 MeV dans ^{14}N peut se désexciter soit par une transition allant directement au niveau fondamental, soit en cascade. J. P. Elliott [1] prédit que le second processus est environ 100 fois plus probable que le premier; nous avons cherché à vérifier cette prédiction en mesurant le rapport des intensités des γ de 3,95 et 1,6 MeV en coïncidence avec un γ de 4,10 MeV correspondant à la transition $8,06 \rightarrow 3,95$ MeV.

L'état à 8,06 MeV de ^{14}N est obtenu en bombardant une cible de carbone de 100 mg/cm² à 65 % de ^{13}C fournie par l'Atomic Energy Research Establishment, Harwell, par des protons de 550 keV; deux cristaux d'iodure de sodium de 10×10 cm étaient associés à des photomultiplicateurs EMI 6099 B; l'électronique, du type circuit lent plus circuit rapide est décrite par ailleurs [2].

Le rapport des transitions $3,95 \rightarrow 0$ à $3,95 \rightarrow 2,31$ a été trouvé égal à $(5,5 \pm 1).10^{-2}$ en bon accord avec Hird et al. [3] : $(5 \pm 5).10^{-2}$ et Gove et al. [4] : $(5 \pm 2).10^{-2}$ ainsi qu'avec les prévisions théoriques.

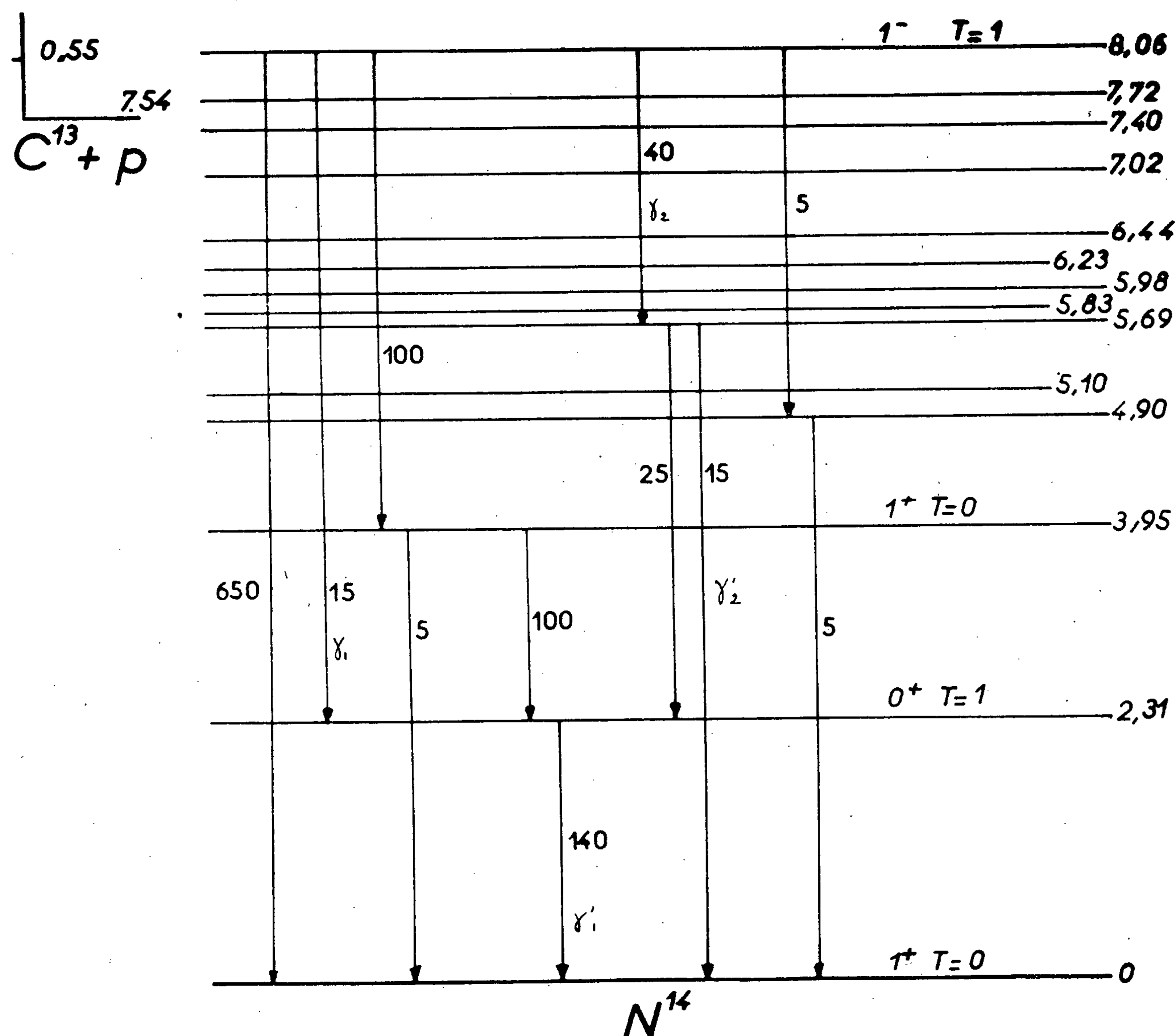
La transition dipolaire électrique entre les niveaux de 8,06 et 2,31 MeV est interdite par la règle de sélection de spin isotopique $\Delta T = \pm 1$ applicable aux transitions E_1 dans les noyaux self-conjugués, le γ correspondant avait été recherché sans succès précédemment [5]. La difficulté expérimentale réside dans la séparation des deux cascades passant respectivement par les niveaux de 2,31 et 5,69 MeV ($\gamma_1 = 5,75$ MeV; $\gamma'_1 = 2,31$ MeV et $\gamma_2 = 2,37$ MeV; $\gamma'_2 = 5,69$ MeV).

La résolution de notre appareillage ne nous permettait pas de séparer ces deux cascades à l'énergie de la résonance 550 keV.

Nous avons utilisé le fait que cette résonance est relativement large pour pouvoir faire varier l'énergie de γ_2 en augmentant l'énergie E_p des protons incidents. Nous nous sommes assurés que le rendement en coïncidence de $\gamma'_1 + \gamma_2$ suivait bien la courbe de résonance. A $E_p = 750$ keV, γ'_1 (2,31 MeV) et γ_2 (2,50 MeV) (mesurés en coïncidence avec le rayonnement γ d'énergie supérieure à 5,3 MeV) étaient séparés d'où le rapport de leurs probabilités.

Par comparaison avec les transitions du niveau de 8,06 au fondamental et au niveau de 2,31 MeV, la transition $\Delta T = 0$ semble interdite par un facteur de l'ordre de 18.

La transition 8,06 → 5,68 MeV, étant donnée sa forte intensité, est probablement dipolaire électrique ce qui est compatible avec l'attribution des caractéristiques 1⁺ à ce niveau par Marion et al. (6). L'intervention du niveau de 5,83 MeV nous semble exclue à cause de l'absence d'un γ de 730 keV aussi bien en spectre direct qu'en coïncidence. L'intensité trouvée pour l'ensemble des deux γ de 5,8 MeV par rapport à celle de la transition au fondamental est,



dans nos mesures, de l'ordre de 5 % ; elle est nettement supérieure aux valeurs publiées antérieurement (3), (5).

Le γ de 3,16 MeV observé en coïncidence avec un γ de 4,9 MeV correspond à une transition passant par le niveau de 4,90 MeV et non par celui de 5,10, par suite de l'absence de γ de 2,79 MeV ; l'intensité que nous attribuons à cette dernière transition est purement indicative.

Nous avons, par ailleurs, recherché sans succès, en spectre direct et en coïncidence, des γ d'énergie comprise entre 0,5 et 1,2 MeV ; un petit cristal a été utilisé pour cette dernière étude.

L'ensemble des intensités relatives des divers rayonnements gamma est

indiqué sur la figure ; nous avons ajouté à nos résultats l'intensité de la transition directe déduite de la référence ([3]).

(*) Séance du 30 juillet 1956.

([1]) Communication privée.

([2]) M. Fiehrer, P. Lehmann, A. Lévêque et R. Pick, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 174.

([3]) B. Hird, C. Whitehead, J. Butler et C. H. Collie, *Phys. Rev.*, **96**, 1954, p. 1602.

([4]) H. E. Gove, A. E. Litherland, E. Almqvist et D. A. Bromley, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **1**, 1956, p. 193.

([5]) A. B. Clegg et D. H. Wilkinson, *Phil. Mag.*, **44**, 1953, p. 1199.

([6]) J. B. Marion, T. W. Bonner et C. F. Cook, *Phys. Rev.*, **100**, 1955, p. 847.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les diméthoxy-7.8 et diméthoxy-6.7 hydroxy-5 flavanones*. Note (*) de M. **Jean Chopin** ([1]), transmise par M. Marcel Delépine.

Dans une précédente Communication ([2]), nous avons montré, en collaboration avec Molho, Pachéco et Mentzer, que la substance appelée $3B_2$, présente dans le cœur du Merisier ([3]), était la méthoxy-8 dihydroxy-5.7 flavanone (I) encore inconnue. Nous avons utilisé cette matière première pour la préparation de la diméthoxy-7.8 hydroxy-5 flavanone (II). Par simple traitement d'une solution éthérée de (I) par un léger excès de diazométhane, on obtient presque quantitativement, après recristallisation dans l'alcool, des aiguilles incolores très fines, fondant à 99-100°, présentant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = -41°$ (alcool), donnant une coloration verte avec le chlorure ferrique en solution alcoolique et presque insolubles dans la soude diluée. L'analyse correspond bien à un dérivé diméthylé : $C_{17}H_{16}O_5$, calculé %, C 67,99; H 5,37; trouvé %, C 68,11; H 5,44.

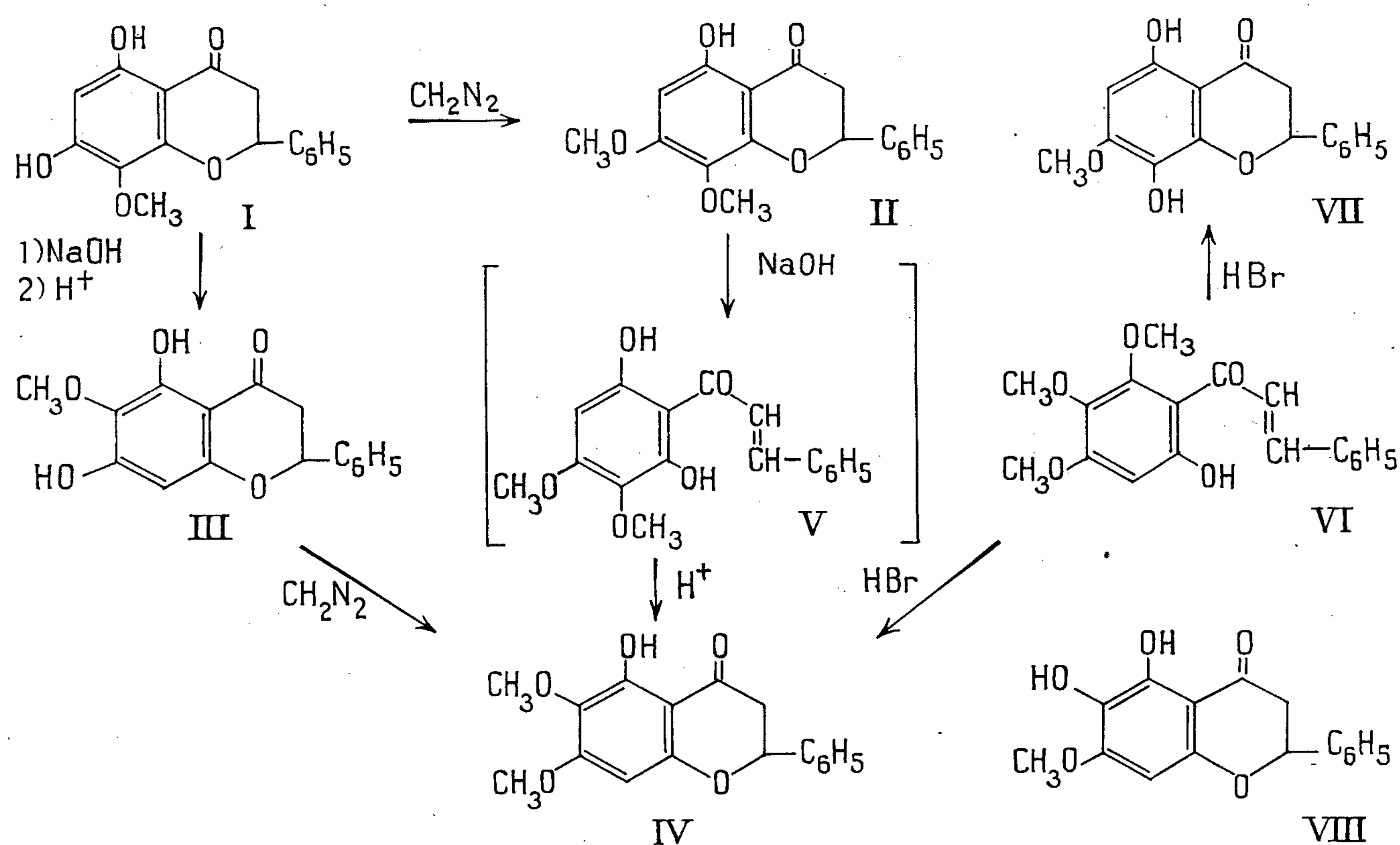
Étant donné les conditions de préparation, la conservation du pouvoir rotatoire et l'inertie du groupement OH en 5 vis-à-vis du diazométhane, tout réarrangement moléculaire est exclu et le produit obtenu ne peut être que la diméthoxy-7.8 hydroxy-5 flavanone (II).

Ayant observé précédemment ([2]) l'isomérisation alcaline de la méthoxy-8 dihydroxy-5.7 flavanone (I) en méthoxy-6 dihydroxy-5.7 flavanone (III), nous avons tenté la même expérience avec le dérivé diméthylé (II).

On porte au reflux pendant 30 mn en atmosphère d'azote une solution de 250 mg de (II) dans 10 cm³ d'alcool additionnés de 1 cm³ de soude à 30 % ; après acidification, extraction à l'éther, lavage au bicarbonate et à l'eau, séchage sur sulfate de soude anhydre et évaporation du solvant, on obtient une huile orangée qui cristallise par reprise dans l'alcool. Après plusieurs recristallisations dans le même solvant, on obtient de grosses aiguilles légèrement jaunes, fondant à 148-149°, dépourvues de pouvoir rotatoire, donnant une coloration vert

foncé avec le chlorure ferrique en solution alcoolique et à peu près insolubles dans la soude diluée. Analyse : $C_{17}H_{16}O_5$, calculé %, C 67,99; H 5,37; trouvé %, C 68,12; H 5,36.

Le point de fusion du mélange avec le produit de départ étant abaissé, la substance obtenue ne peut être que la diméthoxy-6.7 hydroxy-5 flavanone (IV) résultant de l'ouverture en milieu alcalin du cycle pyronique de la flavanone (II) avec formation de la chalcone (V) instable qui se recyclise spontanément par acidification, mais sur le groupement OH initialement en 5 dans la flavanone de départ.



Nous avons d'ailleurs vérifié cette hypothèse en soumettant la méthoxy-6 dihydroxy-5.7 flavanone (III) provenant de l'isomérisation alcaline du $3B_2$ (I) à l'action du diazométhane dans les mêmes conditions que précédemment. Nous avons ainsi obtenu les mêmes aiguilles légèrement jaunes, F 147-149° n'abaissant pas par mélange le point de fusion du produit d'isomérisation alcaline de (II).

De plus, nous avons pu isoler la même diméthoxy-6.7 hydroxy-5 flavanone (IV) dans la déméthylation partielle de l'hydroxy-2 triméthoxy-4.5.6 chalcone (VI) par l'acide bromhydrique, à côté du produit monométhylé déjà obtenu dans ces conditions par Ishwar-Dass, Narasimhachari et Seshadri [4] dont nous avons montré précédemment [5] qu'il s'agissait de la méthoxy-7 dihydroxy-5.8 flavanone (VII) et non de la méthoxy-7 dihydroxy-5.6 flavanone (VIII) comme le pensaient ces auteurs. Dans la même publication, ceux-ci décrivaient comme diméthoxy-6.7 hydroxy-5 flavanone (IV) un produit fondant à 230-232° obtenu par traitement du

dérivé monométhylé précédent par le sulfate de méthyle. Ce produit ne pourrait donc être que la diméthoxy-7.8 hydroxy-5 flavanone (II). Toutefois l'écart considérable de point de fusion avec le corps que nous avons obtenu et l'analyse défectueuse donnée par les auteurs indiens nous incitent à supposer qu'il s'agit soit d'une forme polymorphique, soit d'un mélange du produit monométhylé de départ (F 248-249°) et du dérivé diméthylé.

On ajoute à 200 mg de chalcone (VI) dans 2 cm³ d'acide acétique une solution obtenue en ajoutant goutte à goutte à 1 cm³ d'acide bromhydrique à 40 % de l'anhydride acétique jusqu'à cessation du dégagement de chaleur. On laisse reposer 24 h, chauffe 15 mn au bain-marie bouillant et reprend par l'eau. Le précipité brun, séparé, lavé à l'éther et repris par l'acétate d'éthyle bouillant donne des cristaux bruns fondant à 248°, identiques à (VII). La liqueur éthérée de lavage est jointe à l'extrait éthéré de la solution aqueuse amenée à pH 4. Après lavage au bicarbonate et à l'eau, séchage sur SO_4Na_2 et évaporation, on reprend par le méthanol et obtient, après plusieurs recristallisations, de grosses aiguilles jaunes, F 148°, non abaissé par mélange avec (IV).

(*) Séance du 30 juillet 1956.
(¹) Avec la collaboration technique de M. Georges Grenier.
(²) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 588.
(³) MENTZER, PACHÉCO et VILLE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 1137.
(⁴) *Proc. Indian Acad. Sc.*, 37 A, 1953, p. 520.
(⁵) J. CHOPIN, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 712.

GÉOPHYSIQUE. — *L'interprétation des observations du vent ionosphérique suivant la méthode des « fadings »*. Note (*) de MM. **EWALD HARNISCHMACHER** et **KARL RAWER**, présentée par M. Jean Cabannes.

La dispersion des déterminations de la direction et de la vitesse du vent est moins forte que l'estimation théorique le faisait croire. La lisibilité des « fadings » semble jouer un rôle. Il en suit que les valeurs médianes de plusieurs minutes sont mieux définies que la théorie le supposait.

La méthode pour obtenir le vent ionosphérique par comparaison des « fadings » sur trois antennes appliquée par Krautkrämer dès 1942 (¹) revient à observer sur le sol le mouvement d'un dessin d'amplitudes variables. Ce dessin doit avoir deux fois la vitesse des irrégularités ionosphériques qui en sont la cause.

Supposons d'abord que la forme du dessin soit invariable dans le temps. Sur chacune des antennes un maximum d'intensité se produit au moment du passage d'une crête du dessin. Or, Ratcliffe (²) ainsi que Pütter (³) ont montré que la vitesse, v, ainsi observée ne correspond pas à celle du dessin même, v_0, mais seulement à la composante qui est orthogonale à l'extension de la crête. Avec un mouvement uniforme du dessin on s'atten-

dait donc à obtenir des vitesses apparentes largement dispersées en direction φ, à savoir de $\pm 90^\circ$ autour de la direction réelle du mouvement. Du reste une relation simple doit exister entre l'angle φ et la valeur de la vitesse apparente, cette dernière variant comme $\cos\varphi$ (« cercle de Pütter »). Or, Berg [3] a examiné quelques expériences, il n'a pu vérifier l'hypothèse de Pütter que pour très peu de cas.

A. Nous avons examiné un grand nombre d'enregistrements obtenus à Neuf-Brisach (Haut-Rhin) depuis décembre 1955; il nous semble que le raisonnement esquissé ci-dessus doit être complété en deux points :

1° La *lisibilité* des « fadings » dépend de l'angle φ, elle varie grossièrement avec $\cos^2\varphi$. Ceci peut être montré par l'étude d'un simple modèle dans lequel le dessin est obtenu par interférence de deux rayons, le rayon normal à la couche et un deuxième qui est réfléchi par une seule irrégularité. On obtient alors un système de franges d'interférence sous forme d'ellipses concentriques; à proximité de l'émetteur les franges sont orthogonales à la direction de l'irrégularité. Donc la direction qui est obtenue, à savoir la normale aux franges, correspond (mod 180°) à la direction de l'irrégularité. D'où il résulte que les valeurs instantanées de la direction de la vitesse apparente n'ont aucun intérêt physique. D'autre part, la lecture d'un « fading » est d'autant plus facile que la suite des franges d'interférence est rapide. Dans le cas où la direction de l'irrégularité est orthogonale à celle du mouvement de cette dernière, on n'observe aucun « fading » parce que le mouvement se produit dans la direction même des franges d'interférence. Par conséquent, sur les trois enregistrements les « fadings » correspondants sont plus facilement et donc plus souvent reconnus si les franges sont presque perpendiculaires à la direction réelle du mouvement. Enfin les franges deviennent plus serrées donc mieux lisibles si l'irrégularité s'éloigne du point zénithal, une limite extérieure étant donnée par la condition que l'irrégularité puisse encore donner lieu à un écho. Il en suit que seules les irrégularités comprises dans une zone annulaire allant grossièrement de 3 à 10 km du point zénithal sont efficaces dans le cas des observations effectuées sur la couche E. Dans cette zone, suivant les raisonnements donnés ci-dessus, les régions peu distantes de la ligne du mouvement donneront la contribution la plus importante.

2° D'une irrégularité qui passe à travers cette zone efficace on déduira une vitesse apparente dont la direction varie comme celle du rayon vecteur; il y a inversion de cette dernière au moment où le minimum de distance du point zénithal est atteint. (A ce point la vitesse apparente est nulle, les franges sont parallèles à la direction du mouvement.) Donc pour une irrégularité bien déterminée, seule une partie du cercle de Pütter est réalisée, elle est décrite dans un intervalle de l'ordre de 7 mn. Or la *durée de vie* d'une irrégularité est limitée. Considérant les résultats de Ross et Bramley,

il nous paraît peu probable qu'une irrégularité soit constante pour plusieurs minutes. Nous obtiendrons donc seulement la statistique de plusieurs irrégularités, chacune flottant plus ou moins avec le mouvement général du plasma. Ces irrégularités ne sont que de légères déformations de la couche ionisée, il se peut très bien qu'elles aient encore un mouvement propre par rapport au plasma. Donc l'on ne doit s'attendre à obtenir le cercle de Pütter que partiellement et avec une dispersion importante. En effet, parmi un grand nombre d'observations que nous avons ainsi évalué, seulement quelques pour-cent ont donné une répartition de la forme supposée par Pütter.

B. C'est donc la statistique des « fadings » qui, seule, peut nous donner un résultat relatif au mouvement réel du plasma. Il ne nous semble pas indiqué d'introduire pour l'évaluation artificiellement ([3]) l'hypothèse de Pütter qui est si rarement vérifiée. Par contre, la direction du mouvement doit simplement être obtenue comme médiane des directions apparentes individuelles; la valeur de la vitesse devrait être déduite des observations individuelles tenant compte de l'effet de projection. A cause de la lisibilité variable la répartition statistique des directions ne devrait pas être uniforme comme dans l'hypothèse simple, il doit exister une concentration des points aux environs de la direction du mouvement réel. Nos observations ont confirmé ce résultat. Le tableau donnant à titre d'exemple quelques répartitions statistiques montre que la moitié des lectures se trouve dans une gamme de $\pm 25°$, tandis que la théorie simple donnerait $\pm 45°$.

Pourcentage...	10 %.	25 %.	50 %.	75 %.	90 %.	Différences	
Nombre d'observations.	Décile inférieur.	Quartile inférieur.	Médiane.	Quartile supérieur.	Décile supérieur.	des quartiles.	des déciles.
75	55	75	88	100	120	25	65
52	139	145	157	172	190	27	51
30	195	222	246	267	279	45	84
31	0	45	82	100	135	55	135
34	90	138	180	219	270	81	180
43	257	267	285	303	313	36	56
31	245	261	274	290	310	29	65
31	81	101	121	141	159	40	78
39	210	256	278	300	315	44	105
41	225	243	268	285	307	42	82
52	185	205	213	243	260	38	75
30	60	78	93	114	150	36	90
25	109	135	176	219	270	84	161
Médiane...	–	–	–	–	–	40°	82°

La dispersion des lectures permet donc la détermination d'une médiane qui est très bien définie.

En ce qui concerne les amplitudes la théorie simple donnerait une répartition assez uniforme suivant une fonction cosec φ, celle de Pütter introduisant une extension des crêtes comparable à celle des antennes donne cotg φ. Tenant compte de la lisibilité nous arrivons à une fonction $\cos^2\varphi/\sin\varphi$ donnant une concentration très nette ayant φ_0 comme limite. Ce résultat est aussi vérifié par nos expériences.

C. L'interférence est très sensible à des mouvements verticaux. S'il existe une composante verticale de la vitesse de l'irrégularité on obtiendrait une vitesse apparente très forte. Vu le fait que de tels mouvements ont été constatés par Bibl nous croyons pouvoir ainsi expliquer les cas rares où une vitesse extraordinaire est déduite des enregistrements.

Notons encore l'éventualité mentionnée par Rogers (4) suivant lequel des objets à une altitude bien inférieure pourraient aussi donner lieu à un système de franges d'interférence. Vu le fait que les effets importants de réfraction ne se produisent qu'à l'altitude où l'indice est voisin de zéro, nous ne croyons pas que les observations effectuées sur la région E soient trop souvent ainsi perturbées. Ceci n'est pas le cas des observations effectuées sur la région F.

(*) Séance du 13 août 1956.

(1) *Deutsche Luftfahrtforschung FB*, n° 1761, 1943.

(2) *Journ. Atm. Terr. Phys.*, 5, 1954, p. 173.

(3) *The Physics of the Ionosphere* (Réunion de Cambridge, 1954).

(4) *Nature*, 177, 1956, p. 613.

LICHÉNOLOGIE. — *La signification des appareils apicaux des asques de* Gymnophysma *et de* Chlamydophysma. Note de M. **Raymond Dughi**, présentée par M. Roger Heim.

Ainsi que nous le développons ailleurs (1) dans la ligne des travaux de Chadefaud (2), l'asque des Lécanorales *sensu* Nannfeldt est nettement *bituniqué*. Sa paroi, d'abord formée de la seule *tunique externe*, qui est homogène, mince, tenace, très élastique, non amyloïde, et qui sécrète déjà à sa surface une gelée ordinairement amyloïde, ne tarde pas à se doubler, à partir du sommet largement arrondi, des couches emboîtées d'une importante *tunique interne* peu élastique, amyloïde et très déformable, douée d'un pouvoir d'imbibition considérable et quasi instantané. Cette tunique interne, dont la masse principale constitue un *appareil apical* ménageant une *ponctuation* axiale dans le prolongement de la cavité de l'asque, varie grandement en épaisseur suivant la pression intraascale qu'elle supporte; celle-ci, dans l'asque mûr, n'est plus assurée par la pression osmotique

vacuolaire, l'épiplasme ayant alors perdu son hémiperméabilité, mais par les spores mûres elles-mêmes, qui remplissent la presque totalité du volume de l'asque et en distendent la paroi. A la déhiscence, la tension élastique de la tunique externe, au lieu de s'exercer sur un liquide abondant, joue maintenant sur une tunique interne très déformable qui se gonfle par imbibition au fur et à mesure de l'évacuation des spores et livre ainsi une énergie mise en réserve sous un volume réduit, indépendamment d'une survie aléatoire de l'épiplasme (anhydrobiose). Il faut donc voir dans le développement de la tunique interne des Lécanorales, notamment dans la formation d'un appareil apical massif particulièrement approprié à l'éjection de spores accompagnées de peu de liquide, un *caractère de convergence* commun aux apothécies durables et encombrées des Lichens discocarpes inoperculés et des Patellariacées.

Sans doute, les asques de ces Lécanorales dérivent-ils d'asques non reviviscents et à liquides abondants semblables à ceux des actuelles Hélotiales : certains conservent dans leur appareil apical un organite devenu chez eux complètement dystéléologique, l'anneau a_1 de Chadefaud, lequel se développe de haut en bas sur les bords de l'ouverture de la ponctuation dans la cavité ascale sous forme d'un cylindre ou d'un tronc de cône finement canaliculé et très amyloïde dont la persistance atavique atteste, croyons-nous, que quelques lignées d'Inoperculés se sont engagées dans la reviviscence à une époque relativement récente ([3]). D'autre part, ces asques ont éventuellement acquis, dans la reviviscence, des *innovations adaptatives* de valeur taxinomique générique ou même familiale certaine, puisqu'elles dépendent dans une certaine mesure de la nature des lignées. Ce sont *ici* des accentuations localisées de la transformation amyloïde de la tunique interne (macromolécules non ramifiées, disposées en hélice et aptes à l'adsorption de l'iode); tantôt des cloches amyloïdes imperforées ou perforées à leur sommet, occupant ou non toute la masse de l'appareil apical, et qui apparaissent avant que ne se dessine la ponctuation axiale; tantôt des enduits amyloïdes tapissant cette ponctuation et parfois une partie des régions latérales de l'asque; tantôt enfin des combinaisons de ces deux sortes de formations ([4]).

Un exemple intéressant nous est fourni par les sections *Gymnophysma* et *Chlamydophysma* du genre *Physma*, que nous avons établies après avoir montré que l'ancien *Lempholemma omphalarioides* a les apothécies et les conidanges d'un vrai *Physma* et qu'il doit en être distingué à cause de son thalle nu (dépourvu de cortex) et de structure très simple ([5]).

Les asques du *Physma* (*Chlamydophysma*) *byrsinum* possèdent un appareil apical relativement peu épais et sans autre différenciation qu'un anneau a_1 très typique; par là ils se rapprochent de ceux des *Pannaria* (*incl. Psoroma*) et des *Parmeliella*. Le *Physma* (*Gymnophysma*) *ompha-*

larioides, comme le *Massalongia carnosa*, n'a plus d'anneau a_1, mais à la différence de ce dernier, il n'a pas acquis de cloche amyloïde dans son appareil apical. D'ailleurs, à notre connaissance, il n'y a pas de Pannariacées munies à la fois d'un anneau a_1 et d'une cloche amyloïde à l'exemple de la plupart des *Collema* et des *Leptogium*.

Ce qui nous conduit aux conclusions suivantes :

1° La distinction entre *Gymnophysma* et *Chlamydophysma*, confirmée par un caractère de nature purement fongique, doit être élevée au rang de distinction générique;

2° L'étude des appareils apicaux confirme le rapprochement que nous avions envisagé entre *Physma* et les principaux genres de Pannariacées;

3° Cette parenté étant admise, il faut considérer que la lignée de *Gymnophysma*, entrée dans la symbiose beaucoup plus tard que les autres Pannariacées et surtout que *Massalongia*, comme le prouve le caractère primitif de son thalle, s'est cependant engagée dans la reviviscence plus tôt que les lignées des *Chlamydophysma*, des *Pannaria* et des *Parmeliella*.

(1) *Voir* R. DUGHI, *Membrane ascale et reviviscence chez les champignons lichéniques discocarpes inoperculés* (à paraître).

(2) *Rev. Mycol.*, 5, 1940; 7, 1942.

(3) Un tel anneau doit être expulsé à la déhiscence. Il en résulte une certaine saillie de la tunique interne sans que cependant les deux tuniques se détachent l'une de l'autre comme dans la déhiscence dite « Jack in box ». Selon nous, les Unituniqués de Luttrell sont toujours bituniqués; nous proposons de les appeler Infissituniqués, par opposition aux Fissituniqués, qui seraient les Bituniqués de Luttrell (Ascoloculaires).

(4) *Cf.* MAGNE, *Rev. bryol. et lich.*, 15, 1946.

(5) *Voir* R. DUGHI, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 93, 1946 et G. DEGELIUS, *Svensk. Bot. Tidsk.*, 49, 1955.

BACTÉRIOLOGIE. — *Dosage d'une glucido-protéine synthétisée dans les cultures de bactéries protéolytiques des ensilages.* Note de M. **BENOÎT WURTZ** et Mme **DENISE CAGNIANT**, présentée par M. Roger Heim.

Les caractéristiques morphologiques et biochimiques de la souche étudiée — isolée à partir d'un ensilage de luzerne — ont été indiquées dans des publications antérieures (1).

Il apparaît dans les milieux de culture de ces germes une substance précipitable à l'acétate de plomb, dont le mode d'isolement a été indiqué dans une Note précédente (2). Cette substance ne se forme que dans les milieux glucosés et en présence d'oxygène; elle présente les propriétés d'une glucido-protéine, donnant la réaction du biuret et ayant un fort pouvoir

réducteur sur les sels de Cu. Dans la fraction glucidique nous avons caractérisé jusqu'à présent l'acide glycuronique ([2]) et la glucosamine [par la réaction d'Ehrlich, technique de M. Sörensen ([3])]. En vue de préciser sa signification pour le métabolisme bactérien, nous avons cherché à suivre directement son évolution en fonction du temps, dans différentes conditions de culture. La technique de dosage que nous avons mise au point à cet effet est basée sur les propriétés réductrices que la glucido-protéine présente vis-à-vis de l'acide phosphomolybdique. La réduction de ce corps aboutit à la formation d'un composé de couleur bleue dont l'intensité peut être mesurée au photocolorimètre. On empêche l'action du glucose, qui est susceptible de réduire aussi l'acide phosphomolybdique, en opérant en milieu acide. L'expérience a en effet montré que dans une zone comprise entre pH 3,8 et 4,2 la réduction de l'acide phosphomolybdique par le glucose est nulle. Toutes les mesures sont donc faites à pH 4,0 dans un milieu fortement tamponné. Le réactif est préparé de la façon suivante : on dissout 20 g d'anhydride molybdique en présence de 10 g de soude dans 50 cm^3 d'eau. On ajoute 200 cm^3 de PO_4H_3 au 1/2 (en poids); on dilue à 800 cm^3; on amène la solution à pH 4,0 par addition de lessive de soude (environ 120 cm^3) et l'on complète au litre. Pour le dosage on mélange 5 cm^3 de ce réactif et 5 cm^3 de culture en eau peptonée diluée au 1/2 et filtrée, dans des tubes de 16 mm de diamètre, que l'on porte au bain-marie bouillant pendant 15 mn (exactement mesurées). La réaction est arrêtée par immersion des tubes dans un bain de glace fondante : après 2-3 mn, il apparaît, par suite du refroidissement brusque, un louche que l'on élimine par centrifugation. L'intensité de la coloration obtenue — qui est stable pendant plus de 30 mn — est mesurée au photocolorimètre (filtre : 580), contre un témoin préparé dans les mêmes conditions en remplaçant la culture par de l'eau peptonée glucosée stérile diluée au 1/2. La difficulté réside dans l'étalonnage. Celui-ci a été réalisé avec plusieurs échantillons de glucido-protéine provenant de cultures âgées de 2 à 5 jours, effectuées les unes en présence, les autres en absence d'acide lactique, et dont le pH initial était compris entre 4,7 et 5,8. La solution de glucido-protéine, obtenue suivant la technique indiquée précédemment, est concentrée sous vide à une température ne dépassant pas 40°, et amenée à un volume connu. Sur une partie aliquote de la solution on détermine l'extrait sec à 100°; le reste est dilué avec de l'eau peptonée à des concentrations connues. Si sur un graphique semi-logarithmique, on porte en abscisses les concentrations de ces solutions, et en ordonnées les transmissions lues au photocolorimètre après réduction dans les conditions standard indiquées plus haut, on obtient une série de points se rangeant sur une droite passant par l'origine. Le phénomène obéit donc à la loi de Beer : on peut calculer une concentration c, connaissant la transmission T

et la constante de proportionnalité k déterminée d'après la formule

$$c = k(2 - \log T).$$

Quelques valeurs ainsi obtenues figurent dans le tableau suivant :

c gluco-protéine (mg pour 100 cm³).	T (%).	(2 — log T).	$k = \frac{c}{2 - \log T}$.
104	57	0,244	426
160	42,5	0,376	425
208	32	0,495	420
294	21	0,677	434
360	15	0,824	436
		Moyenne	428

Cependant, si le pouvoir réducteur d'une substance d'extraction d'origine donnée est constant, il n'en est pas de même si l'on compare des échantillons de différentes provenances. Ce fait apparaît dans les nombres suivants qui représentent le *pouvoir réducteur* défini (par convention) par la quantité de substance (en milligrammes pour 100 cm³) nécessaire pour obtenir une coloration présentant une transmission de 50 % (à 580 mμ) :

pH initial	4,7.	4,9.	5,5.	5,6.	5,7.	5,8.	
Cultures de 2-3 jours	180	170	126	126	180	170	Pouvoir réducteur
» 4-6 jours	156	160	134	150	174	190	

Les cultures à pH 5,6 et 5,8 renfermaient 180 mg % d'acide lactique. Nous avons donc choisi *arbitrairement*, comme étalon, une substance présentant le pouvoir réducteur moyen 150 correspondant à une constante $k = 150/(2 - \log 50) = 500$. Les nombres obtenus sur cette base ne représenteront pas la concentration réelle en glucido-protéine, mais permettront de déterminer le sens des variations de cette substance, comme le montrent les mesures suivantes effectuées sur des cultures en eau peptonée glucosée (pH 5,8) additionnées de quantités croissantes de lactate de sodium :

Temps de culture (h).	Concentrations initiales en acide lactique (mg pour 100 cm³). 0.	63.	106.	126.	187.	
22	150	220	246	230	274	mg substance étalon pour 100 cm³ eau peptonée.
46	325	486	484	560	540	
75	350	568	504	640	672	
118	350	608	800	900	960	

Une première conclusion se dégage de cet essai : l'addition d'acide

lactique au milieu provoque régulièrement une augmentation importante dans la synthèse de la glucido-protéine.

(1) B. Wurtz et R. Mursch, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 790; B. Wurtz, *Conférence Européenne des Herbages*, Paris, Juin 1954, p. 288.
(2) B. Wurtz et D. Cagniant, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1280.
(3) *C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, Série Chim., 22, 1938, p. 487.

A 15 h 20 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

MM. **René Thiry**, Correspondant de l'Académie, **André Auriol** et **Théodore Vogel** sont adjoints à la délégation précédemment chargée de représenter l'Académie au **IXe Congrès international de mécanique appliquée**, qui aura lieu à Bruxelles, du 5 au 13 septembre 1956.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juillet 1956

(*suite*).

Extraits de l'*Anuário da Sociedade Broteriana*. Año II, Vol. II, 1936 : *Narcisos de Portugal*. Año IV, 1938 : *A Sociedade Broteriana e o estudo fitogeográfico de Portugal*. Año VI-VII, 1941 : *Morfologia e biologia des plantas carnivoras*, par Abílio Fernandes. Año IX, 1943 : *Pe José Manuel Miranda Lopes* 1872-1942, par Abílio Fernandes e J. Garcia. Año XIII, 1947 : *Utricularia subulata L. na flora Portuguesa*. Vol. XV, 1949 : *O conflito entre brotero e monteiro da rocha*, par Abílio Fernandes. Año XV, 1949 : *Herborizações nos dominios da fundação da casa de Bragança*. III. Vendas novas (2e lista), par Abílio Fernandes et Rosette Fernandes. Año XVI, 1950 : *Prof. Dr. João Gualberto de Barros e amha* (1865-1950). Año XVI, 1950 : *Novos dados sobre os conflitos de brotero*. Año XVII, 1951 : *Um parecer de brotero sobre a reforma da faculdade de filosofia*. 1953 : *Prof. Dr. Manuel José Fernandes Costa* 1870-1952. 1953 : *Sobre a distribuição geográfica de narcissus cyclamineus DC. e n. calcicola mendonça*. Año XIX, 1953 : *Una carta de brotero*. Año XXI, 1955 : *Prof. Dr. José Cipriano Rodrigues Diniz* 1876-1954. Año XXI, 1951 : *Progrès récents dans l'étude de la flore vasculaire du Portugal*, par Abílio Fernandes. Alcobaça ; 15 fasc. 23,5 cm.

Extraits *da Revista da Faculdade de Ciencias da Universidade de Coimbra*. Vol. XIV, 1945 : *Sôbre a origem das substâncias constitutivas do nucléolo*, par Abílio Fernandes et Y. A. Serra. Vol. XIV, 1945 : *Desavenças desditas de brotero*. Vol. XVI, 1947 : *Quatro cartas inéditas de brotero para o conde da barca*. Vol. XIX, 1950 : *Sobre a cário-sistemática da secção ganymedes (Salisb.) Schult. f. do género* Narcissus *L.*, par Abílio Fernandes; 4 fasc. 24,5 cm.

Extraits de *Garcia de Orta*. Vol. II, no 2, 1954 : *Sobre a posição sistemática da secção pseudodissotis cogn. do género osbeckia L.* Vol. II, no 3, 1954 : *Contribuição para o conhecimento das Melastomatáceas da Guiné Portuguesa*, par Abílio Fernandes e Rosette Fernandes. Vol. III, no 2, 1955 : *Contribuição para conhecimento das Lythraceæ da Guiné Portuguesa*, par Abílio Fernandes et M. A. Diniz; 3 fasc. 26 cm.

Extraits du *Boletim da Sociedade Broteriana*. Vol. III, 2e série, 1933 : *Notes sur les chromosomes de* Pancratium maritinum *L.* Vol. XI, 2e série, 1934 : *Nouvelles études caryo-logiques sur le genre* Narcissus *L.* Año X, 2e série, 1935 : *Les satellites chez* Narcissus reflexus brot. *et* N.-triandus *L.* I. *Les satellites des métaphases somatiques*. Año X, 2e série, 1935 : *Remarque sur l'hétérostylie de* Narcissus Triandus *L. et de* N. reflexus brot. Vol. XI, 2e série, 1936 : *La mixoploïdie chez* Narcissus reflexus brot. Vol. XI, 2e série, 1936 : *Les satellites chez les Narcisses*. II. *Les satellites pendant la mitose*. Vol. XI, 2e série, 1936 : *Sur la caryologie de welwitschia mirabilis hook. F.* Vol. XII, 2e série,

1937 : *Le problème de* Narcissus Tazetta *L.* I. *Les formes à 22 chromosomes somatiques.* Vol. XII, 2e série, 1937 : *Les satellites chez les Narcisses.* III. *La nature du filament.* Vol. XII, 2e série, 1937 : *Sur l'origine du* Narcissus dubius gauan. Vol. XIII, 2e série, 1939 : *Sur la caryo-systématique du groupe jonquilla du genre* Narcissus *L.* Vol. XIII, 2e série, 1939 : *Noticia sôbre a vida e a obra do Prof. Luiz Wittnich Carrisso.* Vol. XIV, 2e série, 1940 : *Sur la position systématique et l'origine de* Narcissus broussonettii lag., par Abílio Fernandes. Vol. XV, 2e série, 1941 : *Sur l'origine des formes de* Narcissus bulbocodium *L. à 26 chromosomes*, par Abílio Fernandes et Y. Barros Neves. Vol. XVII, 2e série, 1943 : *Sur la caryo-systématique de la section autumnales gay du genre* Narcissus *L.* Vol. XVII, 2e série, 1943 : *Sur l'origine des chromosomes surnuméraires hétérochromatiques chez* Narcissus bulbocodium *L.* Vol. XVIII, 2e série, 1944 : *Prof. Pierre Allorge* (1891-1944). Vol. XIX, 2e série, 1944 : *Euchromatine et hétérochromatine dans leurs rapports avec le nuyau et le nucléole.* Vol. XIX, 2e série, 1944 : *Felix de Avellar Brotero e a sua obra.* Vol. XX, 2e série, 1946 : *Sur le comportement des chromosomes surnuméraires hétérochromatiques pendant la méiose.* I. *Chromosomes longs hétérobrachiaux.* Vol. XX, 2e série, 1946 : *Sur le devenir des micronoyaux formés à la microsporogenèse.* Vol. XXII, 2e série, 1948 : Herborizações nos domínios da Fundaçao da casa de Bragança. II. Vila Viçosa, par Abílio Fernandes. Vol. XXI, 2e série, 1949 : *Novidades florísticas encontradas na região de vendas novas*, par Abílio Fernandes et J. G. Garcia. Vol. XXIII, 2e série, 1949 : *Le problème de l'hétérochromatinisation chez* Narcissus bulbocodium *L.* Vol. XXIII, 2e série, 1949 : *Sur la caryosystématique de la section ganymedes (salisb.) schult. F. du genre* Narcissus *L.* Vol. XXIV, 2e série, 1950 : *Sur la caryologie de* Lapiedra martinezii lag. Vol. XXV, 2e série, 1951 : *Sur la phylogénie des espèces du genre* Narcissus *L.* Vol. XXV, 2e série, 1951 : *Sur l'hétérochromatinisation des chromosomes nucléolaires.* Vol. XXV, 2e série, 1951 : *Remarque sur l'aire géographique de* Narcissus Elegans spach, par Abílio Fernandes. Vol. XXVI, 2e série, 1952 : *Colectores botânicos da África Portuguesa*, par A. W. Exell, Abílio Fernandes et F. A. Mendonça. Vol. XXVI, 2e série, 1952 : *Uma nova espécie do género Thymelaea endl.*, par Abílio Fernandes et Rosette Fernandes. Vol. XXVII, 2e série, 1953 : *Sur l'origine de* Narcissus Taitii Henriq, par Abílio Fernandes. Vol. XXVIII, 2e série, 1954 : *Sur la position systématique de la section pseudo dissotis cogn. du genre osbeckia L.*, par Abílio Fernandes et Rosette Fernandes. Vol. XXVIII, 2e série, 1954 : *Melastomataceæ Africanæ novæ vel minus cognitæ-I*, par Abílio Fernandes et Rosette Fernandes. Vol. XXVIII, 2e série, 1954 : *Uma nova espécie do género nesaea commers.*, par Abílio Fernandes et M. A. Diniz. Vol. XXVIII, 2e série, 1954 : *Contribution to the knowledge of the melastomataceæ of moçambique* (preliminary report) by Abílio Fernandes and Rosette Fernandes. Vol. XXIX, 2e série, 1955 : *Lythraceæ Africanæ Novæ*, par Abílio Fernandes et M. A. Diniz. Vol. XXIX, 2e série, 1955 : *Melastomataceæ Africanæ novæ vel minus cognitæ-II*, par Abílio Fernandes et Rosette Fernandes. Alcobaça ; 35 fasc. 23,5 cm.

From Euclid to Eddington. A Study of conceptions of the external world, by Sir Edmund Whittaker. Cambridge, at the University press, 1949 ; 1 vol. 23 cm.

The Herbert Spencer Lecture in the University of Oxford, 1948. *The Modern approach to Descartes Problem. The relation of the mathematical and physical sciences to philosophy*, by Sir Edmund Whittaker. London, Thomas Nelson and Sons, 1948; 1 fasc. 22 cm.

A course of modern analysis. An introduction to the general theory of infinite processes and of analytic functions; with an account of the principal transcendental functions, by E. T. Whittaker and G. N. Watson. 4e édition. Cambridge, at the University press, 1950 ; 1 vol. 27 cm.

L'espace et l'esprit. Théories de l'Univers et preuves de l'existence de Dieu, par Sir EDMUND WHITTAKER. Traduction de Dom PLACIDE PERNOT. Tours, Mame, 1952; 1 vol. 19 cm.

A treatise on the analytical dynamics of particles and rigid bodies with an introduction to the problem of three bodies, by E. T. WHITTAKER. 4e édition. Cambridge, at the University press, 1952 ; 1 vol. 24 cm.

The calculus of observations. A treatise on Numerical Mathematics, by Sir EDMUND WHITTAKER and G. ROBINSON. 4e édition. London and Glasgow, Blackie and Son, 1954; 1 vol. 22 cm.

Der Anfang und das Ende der Welt. Die Dogmen und die Naturgesetze, von Sir EDMUND WHITTAKER. Stuttgart, Günther, 1955; 1 vol. 21 cm.

A History of the theories of æther and electricity. The classical Theories. The modern Theories, 1900-1926. London, Thomas Nelson and Sons, 1951-1953; 2 vol. 24 cm.

Extrait du *Bulletin de la Société Royale de Botanique de Belgique*. T. LIX, fasc. 1, 1926 : *L'autogamie chez l'Orchis et chez quelques autres Orchidées*. T. LX, fasc. 2, 1928; *A propos de la pollination de l'*Epipactis. T. LXIV, fasc. 1, 1931 : *Dépouillement cuticulaire et phénomènes osmotiques dans les poils staminaux de* Tradescantia. T. LXV, fasc. 1, 1932 : *L'origine du « crochet » chez les Ascomycètes*. T. LXVI, fasc. 1. 1933 : *Recherches sur la cuticule*. II. *Dépouillement cuticulaire spontané sur les pétales de* « Tradescantia ». T. LXVII, fasc. 1, 1934 : *A propos d'un milieu d'observation « vitale »*. T. LXVIII, fasc. 2, 1936 : *Pollination et biologie florale chez* Parnasica palustris. T. LXX, fasc. 1, 1937 : *Asques « polyspores » et conidies d'origine ascosporale*. T. LXXII, fasc. 1, 1939, in memoriam *Victor Grégoire*. T. LXXIX, p. 45, 1947 : *Formations sporangiales et « parasporangiales » chez quelques fougères*. T. LXXXII, p. 225, 1950. T. LXXXIII, p. 281, 1951 : *Sur l'aire de dispersion de* Polypodium vulgare, par PIERRE MARTENS; 12 fasc. 25-26 cm.

Extrait du *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des sciences*. 5e série. T. XV, no 3, 1929 : *Étude expérimentale des chromosomes sporocytaires dans le* Tradescantia, par PIERRE MARTENS. T. XVIII, no 5, 1932 : *Oïdies haploïdes et diploïdes sur Mycelium diploïde chez* « Pholiota aurivella » *Batsch*, par R. VANDENDRIES et PIERRE MARTENS. T. XXXIII, p. 919, 1947 : *La graine et le tube pollinique. Réflexions sur les caractères propres des Phanérogames*, par PIERRE MARTENS. T. XXXVI, p. 722, 1950 : *Méiose bloquée et fausses microspores chez* Marsilea hirsuta, par PIERRE MARTENS et M. J. FELLER, p. 811 : *Le caractère « aphylle » des Rhyniales est-il primitif?*, par PIERRE MARTENS. T. XL, p. 508, 1954 : *Alternance de phases et cycles de développement chez les végétaux*. T. XLI, p. 1262, 1954 : *Cycles de développement et phases cytologiques chez les champignons*, par PIERRE MARTENS. Bruxelles; 7 fasc. 25 cm.

Extrait du *Bulletin de la Société mycologique de France*. T. XLVIII, fasc. 3 et 4, 1932 : *L'origine du crochet et de l'anse d'anastomose chez les champignons supérieurs*. T. LII, fasc. 4, 1937 : *Les ascomycètes à asques polyspores*, par PIERRE MARTENS. Lons-le-Saunier; 2 fasc. 24 cm.

Extrait de la Revue « *La Cellule* ». T. XXXII, fasc. 2, 1922 : *Le Cycle du chromosome somatique dans les Phanérogames*. I. Paris quadrifolia L. T. XXXVI. Volume jubilaire V. Grégoire, 2e partie, 1924 : Id. II. Listera ovata. T. XXXVIII, fasc. 1, 1927 : Id. III. *Recherches expérimentales sur la cinèse dans la cellule vivante*. T. XXXIX, fasc. 2, 1929 : *Nouvelles recherches expérimentales sur la cinèse dans la cellule vivante*. T. XLI, fasc. 1,

1931 : *Phénomènes cuticulaires et phénomènes osmotiques dans les poils staminaux de* Tradescantia, par PIERRE MARTENS. T. XLI, fasc. 2, 1932 : *Études de microdissection.* V. *Les poils staminaux de* Tradescantia, par PIERRE MARTENS et R. CHAMBERS. T. XLVII, fasc. 2, 1938 : *Nouvelles recherches de physiologie cellulaire sur les poils staminaux de* Tradescantia *libérés de leur cuticule.* T. XLVIII, fasc. 1, 1939 : *Victor Grégoire*, 1870-1938, fasc. 3, 1940 : *Mouvement protoplasmique et relief de la paroi cellulaire.* T. XLIX, fasc. 2, 1942 : *Action de quelques corps chimiques sur la cellule vivante* (*Études de physiologie et de pathologie cellulaires*), par PIERRE MARTENS, fasc. 3, 1943 : *Les organes glanduleux de* Polypodium virginianum *L.* II. *Structure, origine et signification*, par PIERRE MARTENS et NELLY PIRARD. T. L, fasc. 2, 1946 : *Cycle de développement et sexualité des Ascomycètes. Essai critique*, par PIERRE MARTENS. T. LI, fasc. 2, 1947 : *Les espaces intercellulaires du tissu criblé*, par PIERRE MARTENS et H. PIGNEUR. T. LIII, fasc. 2, 1950 : *Les organes glanduleux de* Polypodium virginianum *L.* III. *Nouvelles données géographiques, systématiques et histologiques.* T. LIV, fasc. 1, 1951 : *Les Préphanérogames et le problème de la graine*, fasc. 3, 1952 : *Nouvelles recherches sur les organes sporangiaux et parasporangiaux chez les fougères.* I. *Paraphyses et sore chez* Polypodium nigrescens *Bl.*, par PIERRE MARTENS. Louvain ; 16 fasc. 29 cm.

Extrait du *Bulletin d'histologie appliquée à la physiologie et à la pathologie.* T. V, n° 6, juin 1928 : *Les structures nucléaires et chromosomiques dans la cellule vivante et et dans la cellule fixée*, par PIERRE MARTENS. Lyon ; 1 fasc. 24 cm.

Extrait des *comptes rendus de la* 56e *session* du *Congrès* de l'*Association française pour l'avancement des sciences.* Bruxelles, 1932 : *Les « fausses » anses d'anastomose et l'hétéro-homothallisme*, par PIERRE MARTENS ; 1 fasc. 24 cm.

Extrait de *Protoplasma.* T. XX, n° 4, 1934 : *Recherches sur la cuticule.* III. *Structure, origine et signification du relief cuticulaire*, par PIERRE MARTENS. Leipzig ; 1 fasc. 25 cm.

Extrait de *Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik.* T. LI, p. 88, 1934 : *Étude expérimentale des sporocytes de* Tradescantia. II. *Action du « suc » de la plante sur les cellules vivantes*, par PIERRE MARTENS. Leipzig, 1 fasc. 23 cm.

Extrait des *Annales de la Société scientifique de Bruxelles.* Série B, *Sciences physiques et naturelles.* T. LV, p. 206, 1935 : *La fructification de* Pinakodendron ohmanni, par PIERRE MARTENS. Louvain ; 1 fasc. 24,5 cm.

Extrait des *Annales des sciences naturelles. Botanique.* 10e série. T. XVII, p. 5, 1935 : *Recherches sur la cuticule.* V. *Différenciation épidermique et cuticulaire chez* Erythrœa centaurium, par PIERRE MARTENS. Paris ; 1 fasc. 24,5 cm.

Extrait du *IIe Congrès national des sciences.* Bruxelles, 19-23 juin 1935, p. 965 : *Mouvement staminal et zygomorphie chez* Parnassia palustris, par PIERRE MARTENS ; 1 fasc. 26,5 cm.

Extrait de la Revue *Cytologia. Archives internationales de Cytologie.* Volume du Jubilé Fujii, p. 379, 10 juin 1937 : *La genèse des « conidies » d'origine ascosporale chez* Aleuria violacea, par PIERRE MARTENS. Tokyo ; 1 fasc. 25 cm.

Extrait de *Beihefte zum Botanischen Centralblatt.* T. LVIII, A, p. 349, 1938 : *Nouvelles recherches sur l'origine des espaces intercellulaires*, par PIERRE MARTENS. Prag ; 1 fasc. 23,5 cm.

Extrait du *Bulletin du Jardin botanique de l'État, Bruxelles.* Vol. XVII, fasc. 1, 1943 : *Les organes glanduleux de* Polypodium virginianum (P. vulgare var. virginianum). I. *Valeur systématique et répartition géographique*, par PIERRE MARTENS ; 1 fasc. 27 cm.

Extrait des *Publications de l'I. B. A. B.*, n° 4, p. 251, 1944 : *Obtention par la Colchicine, de betteraves sucrières triploïdes et tétraploïdes. Note préliminaire*, par PIERRE MARTENS, L. DECOUX et L. ERNOULD. Renaix ; 1 fasc. 26,5 cm.

M. le Chanoine Victor Jungers, Professeur à la Faculté des sciences. Éloge académique prononcé en la Salle des Promotions, le 22 janvier 1948, par M. le Professeur PIERRE MARTENS ; 1 fasc. 20,5 cm.

Extrait de *Le Botaniste*. Série XXXIV, 1949 : *La répartition nucléaire dans le mycélium de* Neurospora tetrasperma *et l'interprétation claussénienne*, par PIERRE MARTENS et A. GILLES. Bordeaux ; 1 fasc. 25 cm.

Extrait de la *Revue générale de Botanique*. T. LXI, p. 5, 1954 : *Évolution et cycles de développement chez les champignons*, par PIERRE MARTENS. Paris ; 1 fasc. 25 cm.

Institut Grand-Ducal de Luxembourg. Section des Sciences naturelles, physiques et mathématiques. Extrait des *Archives*. T. XXII. Nouvelle série, p. 11, 1955 : *Essai bibliographique sur l'œuvre et la correspondance d'Auguste Laurent, précédé d'une Note sur Laurent et Gerhardt*, par JEAN JACQUES. Luxembourg ; 1 fasc. 24 cm.

Centre international de synthèse. Extrait de la *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications : Quelques nouveaux documents sur Jean-Sylvain Bailly*, par ROGER HAHN. Paris, Presses universitaires de France ; 1 fasc. 24 cm.

National Physical Laboratory. Teddington. *Wage Accounting by Electronic computer. Report* no. 1 *of the Inter-Departmental Study Group on the application of Computer Techniques to Clerical Work*. London, Her Majesty's Stationery Office, 1956 ; 1 fasc. 24,5 cm.

Universiteit te Gent. Plechtige opening der Leergangen op 1 October 1951. *Het postulaat van de Wereldvrede*. Rede uitgesproken door de Heer A. KLUYSKENS. Id. op 5 October 1954. *Was is Lucht ?* Rede uitgesproken door de Heer J. GILLIS ; 2 fasc. 23,5 cm.

Université de Paris. Les Conférences du Palais de la Découverte. Série D, n° 43 : *Théodore Schwann et les débuts de la Médecine scientifique*, par MARCEL FLORKIN.

(A suivre.)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 SEPTEMBRE 1956.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉCANIQUE. — *L'équilibre des voiles minces hyperstatiques.* Note (*) de M. **GUSTAVO COLONNETTI.**

Soit S la surface moyenne d'un voile mince et e son épaisseur (éventuellement variable, à condition toutefois que les variations soient faibles et progressives).

Nous assimilerons toutes les forces appliquées au voile à des forces de surface de densité $\vec{F}$ appliquées à la surface moyenne, ce qui signifie qu'à un élément dS de la surface est appliquée une force $\vec{F}.dS$.

Nous admettrons que les *tenseurs contrainte* en tout point d'une même normale à S soient identiques, et que leurs seules composantes non nulles — ou non négligeables — soient les composantes parallèles au plan tangent à S. Autrement dit, si Mx et My sont deux axes rectangulaires situés dans le plan tangent en un point quelconque M de S, en tout point de la normale Mz on aura

$$\sigma_z = 0, \qquad \tau_{yz} = 0, \qquad \tau_{zx} = 0,$$
$$\sigma_x, \sigma_y \quad \text{et} \quad \tau_{xy} \text{ indépendants de } z.$$

Nous pourrons en conséquence nous limiter à considérer, en chaque point M de la surface moyenne, le *tenseur tension* dont les composantes $\mathcal{N}_x$, $\mathcal{N}_y$, $\mathcal{C}_{xy}$ sont égales aux composantes du tenseur contrainte multipliées par l'épaisseur du voile.

Nous supposerons la surface moyenne du voile rapportée à un système de coordonnées curvilignes orthogonales, et nous prendrons comme lignes coordonnées les *lignes de courbure* de la surface S.

Les équations indéfinies d'équilibre du voile pourront alors s'écrire sous la forme [1]

$$\frac{\partial \mathcal{N}_x}{\partial s_x} + \frac{\partial \mathcal{T}_{xy}}{\partial s_y} + \frac{\mathcal{N}_x - \mathcal{N}_y}{r_y} - \frac{2\,\mathcal{T}_{xy}}{r_x} = X,$$
$$\frac{\partial \mathcal{N}_y}{\partial s_y} + \frac{\partial \mathcal{T}_{xy}}{\partial s_x} + \frac{\mathcal{N}_x - \mathcal{N}_y}{r_x} + \frac{2\,\mathcal{T}_{xy}}{r_y} = Y,$$
$$\frac{\mathcal{N}_x}{\mathcal{R}_x} + \frac{\mathcal{N}_y}{\mathcal{R}_y} = Z$$

où s_x et s_y sont les abscisses curvilignes selon les lignes de courbure de la surface,

$1/r_x$ et $1/r_y$ sont les courbures géodésiques respectives,

$1/\mathcal{R}_x$ et $1/\mathcal{R}_y$ sont les courbures normales de la surface.

La dernière des trois équations d'équilibre nous dit que les forces normales Z sont toujours équilibrées (grâce à la courbure de la surface) par les tensions agissant selon les lignes de courbure.

Les deux premières équations, où paraissent les composantes tangentielles X et Y des forces appliquées, ne dépendent que des éléments géodésiques des lignes de courbure. Leur intégration implique l'introduction de deux fonctions qui, dans chaque cas particulier, sont définies par les conditions aux limites.

Le voile doit en effet être limité sur son pourtour par des organes susceptibles de supporter les efforts qui leur seront transmis par le voile même. Ces organes jouent vis-à-vis du voile le même rôle que les appuis vis-à-vis d'une poutre.

Le système est donc *généralement* hyperstatique; c'est dire qu'en général une infinité d'états d'équilibre du voile est statiquement possible. La détermination de l'état d'équilibre réel dépend des déformations — élastiques ou non élastiques — de la matière, et pourra toujours se faire, de la manière la plus générale, à l'aide d'un théorème bien connu [2] selon lequel :

« *Les tensions qui caractérisent l'état d'équilibre d'un corps déformable (occupant un certain espace bien défini* V) *sont celles qui rendent minimum la fonction*

$$\int_V \varphi(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy})\, dV + \int_V (\bar{\varepsilon}_x\sigma_x + \bar{\varepsilon}_y\sigma_y + \bar{\varepsilon}_z\sigma_z + \bar{\gamma}_{yz}\tau_{yz} + \bar{\gamma}_{zx}\tau_{zx} + \bar{\gamma}_{xy}\tau_{xy})\, dV$$

par rapport à toutes les valeurs de la même fonction qui sont compatibles avec le système donné de déformations non élastiques $\bar{\varepsilon}_x, \bar{\varepsilon}_y, \bar{\varepsilon}_z, \bar{\gamma}_{yz}, \bar{\gamma}_{zx}, \bar{\gamma}_{xy}$ *et de forces appliquées* ».

$$\varphi(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{xy})$$

étant l'énergie potentielle élémentaire, et

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\sigma_x} = \varepsilon_x, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial\sigma_y} = \varepsilon_y, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial\sigma_z} = \varepsilon_z, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial\tau_{yz}} = \gamma_{yz}, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial\tau_{zx}} = \gamma_{zx}, \qquad \frac{\partial\varphi}{\partial\tau_{xy}} = \gamma_{xy},$$

les six composantes de la déformation élastique, l'équation générale dans laquelle se traduit ce théorème

$$\int_V [(\varepsilon_x + \bar{\varepsilon}_x)\,\delta\sigma_x + (\varepsilon_y + \bar{\varepsilon}_y)\,\delta\sigma_y + (\varepsilon_z + \bar{\varepsilon}_z)\,\delta\sigma_z$$
$$+ (\gamma_{yz} + \bar{\gamma}_{yz})\,\delta\tau_{yz} + (\gamma_{zx} + \bar{\gamma}_{zx})\,\delta\tau_{zx} + (\gamma_{xy} + \bar{\gamma}_{xy})\,\delta\tau_{xy}]\,dV = 0,$$

deviendra, dans le cas du voile mince,

$$\int_V [(\varepsilon_x + \bar{\varepsilon}_x)\,\delta\sigma_x + (\varepsilon_y + \bar{\varepsilon}_y)\,\delta\sigma_y + (\gamma_{xy} + \bar{\gamma}_{xy})\,\delta\tau_{xy}]\,dV = 0,$$

ou, plus simplement,

$$\int_S [(\varepsilon_x + \bar{\varepsilon}_x)\,\delta\sigma_x + (\varepsilon_y + \bar{\varepsilon}_y)\,\delta\sigma_y + (\gamma_{xy} + \bar{\gamma}_{xy})\,\delta\tau_{xy}]\,e\,dS = 0.$$

Les ε et γ étant des fonctions de l'inconnue hyperstatique (ou des inconnues hyperstatiques, s'il y en a plus d'une) cette équation pourra être utilisée — dans chaque cas particulier, et selon des procédés bien connus — pour la détermination de l'état d'équilibre réel du système.

Dans certains cas elle pourra d'ailleurs être ultérieurement simplifiée. Prenons par exemple le cas des surfaces minimum, caractérisées [3] par la condition

$$\frac{1}{\mathcal{R}_x} + \frac{1}{\mathcal{R}_y} = 0.$$

On constate facilement que, si toutes les forces appliquées à une telle surface sont nulles ($X = Y = Z = 0$) les équations indéfinies d'équilibre admettent une simple infinité de solutions du type

$$\mathcal{N}_x = \mathcal{N}_y = \text{const.},$$
$$\mathcal{C}_{xy} = 0.$$

On peut donc, dans l'équation générale écrite ci-dessus, assumer comme variations des tensions (en équilibre indépendamment de l'intervention des forces extérieures) une $\delta\sigma$ constante, et d'ailleurs arbitraire, et une $\delta\tau$ identiquement nulle.

L'équation qu'on obtient

$$\int_S [(\varepsilon_x + \bar{\varepsilon}_x) + (\varepsilon_y + \bar{\varepsilon}_y)]\,e\,dS = 0,$$

traduit d'une manière très simple et expressive — en plein accord avec la condition de minimum introduite en hypothèse — les rapports entre les déformations élastiques déterminées dans les différents endroits de la surface par

l'action des forces appliquées, et les déformations non élastiques éventuellement imposées au voile.

(*) Séance du 27 août 1956.

(1) J. Courbon, *Cours de résistance des matériaux*, Dunod, Paris, 1954, p. 706.

(2) G. Colonnetti, *L'équilibre des corps déformables*, Dunod, Paris, 1955, p. 16.

(3) E. Pascal, *Repertorio di matematiche superiori*, II, Hoepli, Milan, 1900, p. 709.

M. **Roger Heim** présente l'Ouvrage suivant : *Encyclopédie biologique*. XLVII. *Traité des plantes médicinales chinoises*, par Jacques Roi.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Man's Role in changing the Face of the Earth*, edited by William L. Thomas Jr, avec la collaboration de Carl O. Sauer, Marston Bates, Lewis Mumford.

2° *Ciba Foundation Symposium on Bone Structure and Metabolism,* by G. E. W. Wolstenholme and Cecilia M. O'Connor.

3° *The Year Book of the international council of scientific Unions* 1956.

4° *Notes and Records of the Royal Society of London*. Vol. 12, n° 1.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Aspects linéaires de la théorie du potentiel. Théorème de dualité et applications*. Note (*) de MM. **Gustave Choquet** et **Jacques Deny**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

On définit les principes fondamentaux (balayage et domination) pour diverses sortes de noyaux sur un espace localement compact X, et l'on montre que ces principes sont en dualité. Applications aux noyaux de composition sur un groupe abélien localement compact.

Définitions et notations. — On appellera $\mathcal{C}$ l'ensemble des fonctions continues sur X, à valeurs réelles; $\mathfrak{M}$ l'ensemble des mesures de Radon réelles sur X; $\mathcal{C}_K$ et $\mathfrak{M}_K$ les sous-ensembles de $\mathcal{C}$ et $\mathfrak{M}$ constitués par les fonctions et mesures à support compact. On notera S_f le support de la fonction $f \in \mathcal{C}$, S_μ le support de la mesure $\mu \in \mathfrak{M}$.

On mettra $\mathcal{C}_K$ et $\mathfrak{M}$ en dualité à l'aide des formes bilinéaires $\langle f, \mu \rangle = \int f \, d\mu$, où $f \in \mathcal{C}_K$ et $\mu \in \mathfrak{M}$, qui définissent des topologies faibles sur $\mathcal{C}_K$ et $\mathfrak{M}$; de

même on mettra $\mathcal{C}$ et $\mathfrak{M}_K$ en dualité à l'aide des formes $\int f\,d\mu$, avec $f \in \mathcal{C}$ et $\mu \in \mathfrak{M}_K$.

Un *noyau-diffusion* (continue) est une application linéaire croissante T de $\mathfrak{M}_K$ dans $\mathfrak{M}$, continue pour les topologies faibles sur $\mathfrak{M}_K$ et $\mathfrak{M}$. La mesure $T\mu$ est appelée *potentiel* engendré par μ.

Le *transposé d'un noyau-diffusion* est une application linéaire croissante (donc continue) de $\mathcal{C}_K$ dans $\mathcal{C}$.

On n'envisagera ici que ces deux sortes de noyaux, bien qu'il puisse être intéressant de considérer également des applications linéaires continues croissantes de $\mathfrak{M}_K$ dans $\mathcal{C}$, ou de $\mathcal{C}_K$ dans $\mathfrak{M}$.

Principes fondamentaux. — On dit qu'un noyau-diffusion T satisfait au *principe du balayage* si, pour tout ouvert relativement compact ω et toute mesure $\mu \geqq 0$ de $\mathfrak{M}_K$, il existe une mesure $\mu' \geqq 0$ de $\mathfrak{M}_K$ telle que l'on ait :

a. $$S_{\mu'} \subset \bar{\omega},$$

b. $$T\mu' \leqq T\mu,$$

c. les restrictions à ω des mesures $T\mu$ et $T\mu'$ sont égales.

Autrement dit, si l'on désigne par $\mathfrak{M}^+(F)$ le cône des mesures positives portées par un ensemble fermé F, par $\mathfrak{U}(E)$ le cône des potentiels engendrés par les mesures positives portées par un ensemble compact E, par $\mathfrak{U}$ le cône des potentiels de mesures positives à support compact dans X, on a, pour tout ouvert relativement compact ω, l'inclusion suivante :

$$\mathfrak{U} \subset \mathfrak{U}(\bar{\omega}) + \mathfrak{M}^+\left(\complement \omega\right).$$

On dit qu'un noyau transposé de diffusion T satisfait au *principe de domination* si, pour tout couple de fonctions continues f et $g \geqq 0$ à support compact, la relation $Tg(x) \geqq Tf(x)$ pour tout $x \in S_f$ entraîne $Tg \geqq Tf$.

THÉORÈME 1. — *Pour qu'un noyau-diffusion* T *satisfasse au principe du balayage, il faut et il suffit que son transposé* T^* *satisfasse au principe de domination.*

Démonstration. — 1° Si T satisfait au principe du balayage, et si f et g sont des fonctions $\geqq 0$ de $\mathcal{C}_K$ telles que l'on ait $T^*f \leqq T^*g$ sur S_f, on a, en désignant par ε'_x une mesure balayée de ε_x (masse $+1$ en $x \in X$) sur l'intérieur de S_f :

$$\begin{aligned} T^*f(x) &= \langle T^*f, \varepsilon_x \rangle = \langle f, T\varepsilon_x \rangle = \langle f, T\varepsilon'_x \rangle = \langle T^*f, \varepsilon'_x \rangle \leqq \langle T^*g, \varepsilon'_x \rangle \\ &= \langle g, T\varepsilon'_x \rangle \leqq \langle g, T\varepsilon_x \rangle = \langle T^*g, \varepsilon_x \rangle = T^*g(x). \end{aligned}$$

2° Si T^* satisfait au principe de domination, et si ω est un ouvert relativement compact, les relations $h \in \mathcal{C}_K$, $h(x) \geqq 0$ pour tout $x \in \complement \omega$, $T^*h(x) \geqq 0$

pour tout $x \in \omega$, entraînent $Th \geqq 0$. Autrement dit les relations :

$$\langle h, \mu \rangle \geqq 0 \quad \text{pour toute } \mu \in \mathfrak{M}^+\left(\complement \omega\right),$$

$$\langle h, u \rangle \geqq 0 \quad \text{pour tout potentiel } u \in \mathfrak{U}(\overline{\omega})$$

entraînent :

$$\langle h, u \rangle \geqq 0 \quad \text{pour tout potentiel } u \in \mathfrak{U}.$$

Il en résulte aussitôt que $\mathfrak{U}$ est contenu dans la somme vectorielle $\mathfrak{M}^+\left(\complement \omega\right) + \mathfrak{U}(\overline{\omega})$, qui est un ensemble convexe et fermé de $\mathfrak{M}$, ce qui exprime que T satisfait au principe du balayage.

Noyaux de composition. — Toute mesure $\varkappa$ sur un groupe abélien localement compact G définit un noyau-diffusion $T_\varkappa$ ($T_\varkappa \mu = \varkappa \star \mu$) et un noyau transposé de diffusion $T'_\varkappa$ ($T'_\varkappa f = \varkappa \star f$); il convient d'observer que le transposé de $T_\varkappa$ n'est pas $T'_\varkappa$, mais $T'_{\check{\varkappa}}$, où $\check{\varkappa}$ est la mesure symétrique de $\varkappa$ par rapport à l'origine de G. On dira que $\varkappa$ satisfait au principe du balayage (resp. de domination) si $T_\varkappa$ (resp. $T'_\varkappa$) satisfait à ce principe.

Il résulte du théorème 1 que si $\varkappa$ satisfait au principe du balayage, il satisfait au principe de domination, et réciproquement (car si $\varkappa$ satisfait à un des principes, il en est de même de son symétrique $\check{\varkappa}$); lorsqu'il en est ainsi, on a un résultat utile : Si μ et ν sont deux mesures $\geqq 0$ (à support compact ou non) telles que les produits $\varkappa \star \mu$ et $\varkappa \star \nu$ aient un sens, et que l'on ait $\varkappa \star \nu \geqq \varkappa \star \mu$ sur un ouvert portant toute la mesure μ (i. e. dont le complémentaire est de mesure nulle pour μ), alors on a $\varkappa \star \nu \geqq \varkappa \star \mu$ dans tout l'espace. Ce *principe de domination pour mesures* s'établit sans peine par régularisation et passage à la limite.

On dira que $\varkappa$ satisfait au *principe d'unicité des masses* si, pour tout couple de mesures μ et $\nu \geqq 0$ telles que $\varkappa \star \mu$ et $\varkappa \star \nu$ aient un sens, la relation $\varkappa \star \mu = \varkappa \star \nu$ entraîne $\mu = \nu$.

THÉORÈME 2. — *Un noyau de composition satisfaisant au principe du balayage, mais non au principe d'unicité des masses, est le produit par une exponentielle d'un noyau périodique satisfaisant au principe du balayage.*

Par exponentielle, on entend une fonction φ continue, à valeurs réelles > 0, satisfaisant à $\varphi(x+y) = \varphi(x)\varphi(y)$ pour tout couple $x \in G$, $y \in G$. Le principe de la démonstration du théorème 2 est le suivant : dans le cas particulier où il existe une mesure $\mu \geqq 0$ satisfaisant à $\varkappa = \varkappa \star \mu$ on démontre, à l'aide des principes du balayage et de domination pour mesures, qu'à tout point $a \in S_\mu$ on peut associer un nombre $c > 0$ tel que l'on ait $\varkappa \star \varepsilon_a = c\varkappa$. On ramène ensuite le cas général à ce cas particulier.

Soit maintenant $\varkappa$ un noyau périodique sur G; soit P le sous-groupe (fermé et non réduit à $\{0\}$) des périodes de $\varkappa$; on peut associer canoniquement à $\varkappa$ un

noyau $\varkappa'$ sur le groupe quotient $G' = G/P$ en posant :

$$(1) \qquad \int f'\, d\varkappa' = \int f\, d\varkappa,$$

où $f \in \mathcal{C}_K(G)$ et f' est définie par $f'(x') = \lambda \star f(x)$, λ étant la mesure invariante sur P (prolongée d'une manière évidente à G), et x' le point de G' associé canoniquement à $x \in G$. De même que λ, la mesure $\varkappa'$ n'est définie qu'à un facteur positif près.

Ce noyau associé $\varkappa'$ n'est pas périodique. Réciproquement, à toute mesure $\varkappa' \geq 0$ non périodique sur G', la formule (1) fait correspondre un noyau $\varkappa$ sur G, dont le groupe des périodes est P, et dont l'associé est $\varkappa'$. On démontre alors facilement :

THÉORÈME 3. — *Pour qu'un noyau périodique $\varkappa$ sur* G *satisfasse au principe du balayage, il faut et il suffit que son noyau $\varkappa'$ associé sur le groupe* G', *quotient de* G *par le groupe des périodes de $\varkappa$, satisfasse au principe du balayage sur* G' ; *lorsqu'il en est ainsi $\varkappa'$ satisfait au principe d'unicité des masses.*

Le problème fondamental de la théorie du potentiel sur un groupe abélien localement compact G consiste à trouver tous les noyaux de composition satisfaisant au principe du balayage; le théorème 3 montre que, pour résoudre ce problème, on peut se borner à considérer des noyaux satisfaisant au principe de l'unicité des masses.

(*) Séance du 27 août 1956.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques relations de récurrence entre certains polynomes d'Appell et Kampé de Fériet.* Note (*) de M. **Gilbert Munschy**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Dans l'étude de l'équation de Schrödinger des atomes à deux électrons [1] interviennent certains polynomes de P. Appell et J. Kampé de Fériet [2] définis par les formules suivantes :

$$(1) \qquad F_{mn}(\xi, \eta) = \sum_{ij} \frac{(-m-n, i+j)(m+1, i)(n+1, j)}{(1, i)(1, j)(1, i)(1, j)} \xi^i \eta^j,$$

$$(2) \qquad E_{mn}(\xi, \eta) = \sum_{ij} \frac{(m+n+2, i+j)(-m, i)(-n, j)}{(1, i)(1, j)(1, i)(1, j)} \xi^i \eta^j,$$

$$(\gamma, 0) = 1, \qquad (\gamma, i) = \gamma(\gamma+1)\ldots(\gamma+i-1).$$

$F_{mn}(\xi, \eta)$ peut aussi se définir par une formule du type de Rodrigues :

$$(1\ bis) \qquad F_{mn}(\xi, \eta) = \frac{1}{m!\, n!} \frac{\partial^{m+n}}{\partial \xi^m\, \partial \eta^n} [\xi^m \eta^n (1-\xi-\eta)^{m+n}].$$

Les $F_{mn}(\xi, \eta)$ et les $E_{mn}(\xi, \eta)$ forment un système biorthogonal de polynomes dans un triangle $\mathfrak{T}$ avec une fonction de densité un.

$$(\mathfrak{T}) \qquad \xi \geqq 0, \quad \eta \geqq 0, \quad 1 - \xi - \eta \geqq 0,$$

$$(3) \qquad \iint E_{m'n'}(\xi, \eta)\, F_{mn}(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta = K_{mn}^{mn}\, \delta_{mm'} \delta_{nn'}.$$

Je me propose d'établir les relations de récurrence utiles pour le problème de mécanique quantique mentionné plus haut. A cet effet, je considère un opérateur self-adjoint $\mathfrak{A}_i$ régulier dans $\mathfrak{T}$ et de degré r par rapport aux variables ξ et η.

$$\mathfrak{A}_i = \partial_\xi A_i \partial_\xi + \partial_\xi B_i \partial_\eta + \partial_\eta B_i \partial_\xi + \partial_\eta C_i \partial_\eta + F_i.$$

L'action de $\mathfrak{A}_i$ sur les polynomes $F_{mn}(\xi, \eta)$ et $E_{mn}(\xi, \eta)$ est définie par les développements

$$(4) \qquad \mathfrak{A}_i F_{mn}(\xi, \eta) = \sum_{m'n'} (a_i)_{mn}^{m'n'} F_{m'n'}(\xi, \eta),$$

$$(5) \qquad \mathfrak{A}_i E_{m'n'}(\xi, \eta) = \sum_{mn} (\alpha_i)_{m'n'}^{mn} E_{mn}(\xi, \eta).$$

Les coefficients sont calculés par la méthode de Fourier.

$$(4\ bis) \qquad \iint E_{m'n'}(\xi, \eta)\, \mathfrak{A}_i F_{mn}(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta = K_{m'n'}^{m'n'} (a_i)_{mn}^{m'n'},$$

$$(5\ bis) \qquad \iint F_{mn}(\xi, \eta)\, \mathfrak{A}_i E_{m'n'}(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta = K_{mn}^{mn} (\alpha_i)_{m'n'}^{mn}.$$

La formule de Green montre que les intégrales (4 *bis*) et (5 *bis*) sont égales si l'intégrale de contour s'annule. Je supposerai qu'il en est ainsi et distinguerai trois cas :

a. $m' + n' < m + n - r$. L'intégrale (5 *bis*) est nulle. Pour le voir, il suffit de faire $(m + n)$ intégrations par parties en tenant compte de (1 *bis*). L'intégrale devient

$$(6) \qquad \frac{(-)^{m+n}}{m!\, n!} \iint \xi^m \eta^n (1 - \xi - \eta)^{m+n} \frac{\partial^{m+n}}{\partial \xi^m \partial \eta^n} \mathfrak{A}_i E_{m'n'}(\xi, \eta)\, d\xi\, d\eta,$$

et la dérivée qui figure sous le signe somme est nulle.

b. $m' + n' > m + n + r$. — L'intégrale (4 *bis*) est nulle. En effet, le polynome $E_{m'n'}(\xi, \eta)$ s'exprime par des polynomes $F_{\mu\nu}(\xi, \eta)$ de même degré et le raisonnement précédent s'applique.

c. $m + n - r \leqq m' + n' \leqq m + n + r$. — Certains coefficients sont différents de zéro et leur calcul, effectué à l'aide de la formule (6) se ramène à des intégrales eulériennnes connues.

Les polynomes ne changent pas lorsqu'on permute à la fois les variables et

les indices. On en déduit

$$(4\ ter)\qquad \tilde{\mathcal{A}}_i \mathrm{F}_{mn}(\xi, \eta) = \sum_{m'n'} (a_i)_{nm}^{n'm'} \mathrm{F}_{m'n'}(\xi, \eta),$$

$$(5\ ter)\qquad \tilde{\mathcal{A}}_i \mathrm{E}_{m'n'}(\xi, \eta) = \sum_{mn} (a_i)_{n'm'}^{nm} \mathrm{E}_{mn}(\xi, \eta),$$

$$\tilde{\mathcal{A}}_i(\xi, \eta) = \mathcal{A}_i(\eta, \xi).$$

J'ai examiné les opérateurs de degré zéro et un. Ils sont donnés au tableau suivant :

i.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
A_i	$\xi(1-\xi)$	$\xi\eta$	$\xi(1-\xi)$	$\xi\eta$	0	0
B_i	$-\xi\eta$	$-\xi\eta$	$-\xi\eta$	$-\xi\eta$	0	0
C_i	$\eta(1-\eta)$	$\eta(1-\eta)$	$\xi\eta$	$\xi\eta$	0	0
F_i	0	0	0	0	ξ	η

Voici les principales relations qui relient ces opérateurs :

$$(7)\qquad \left\{\begin{array}{l} \mathcal{A}_1\mathcal{A}_5 - \mathcal{A}_5\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_3\mathcal{A}_5 - \mathcal{A}_5\mathcal{A}_3 = \mathcal{B}_1, \\ \mathcal{A}_1\mathcal{A}_6 - \mathcal{A}_6\mathcal{A}_1 = \mathcal{A}_2\mathcal{A}_6 - \mathcal{A}_6\mathcal{A}_2 = \mathcal{B}_2, \\ \mathcal{A}_4\mathcal{A}_5 - \mathcal{A}_5\mathcal{A}_4 = \mathcal{A}_2\mathcal{A}_5 - \mathcal{A}_5\mathcal{A}_2 = \mathcal{A}_6\mathcal{B}_1 - \mathcal{A}_5\mathcal{B}_2, \\ \mathcal{A}_4\mathcal{A}_6 - \mathcal{A}_6\mathcal{A}_4 = \mathcal{A}_3\mathcal{A}_6 - \mathcal{A}_6\mathcal{A}_3 = \mathcal{A}_5\mathcal{B}_2 - \mathcal{A}_6\mathcal{B}_1, \\ \mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_4 = \mathcal{A}_2 + \mathcal{A}_3, \qquad \mathcal{A}_3 = \tilde{\mathcal{A}}_2, \qquad \mathcal{A}_6 = \tilde{\mathcal{A}}_5, \qquad \mathcal{B}_2 = \tilde{\mathcal{B}}_1. \end{array}\right.$$

Elles mettent en évidence deux nouveaux opérateurs linéaires du premier ordre qui sont

$$\mathcal{B}_1 = 2\xi(1-\xi)\,\partial_\xi - 2\xi\eta\,\partial_\eta + 1 - 3\xi,$$
$$\mathcal{B}_2 = 2\eta(1-\eta)\,\partial_\eta - 2\xi\eta\,\partial_\xi + 1 - 3\eta.$$

Il suffit de donner les coefficients $(a_i)_{mn}^{m'n'}$ du développement de $\mathcal{A}_i\mathrm{F}_{mn}(\xi, \eta)$ pour $i = 1, 2, 4, 5$ et les coefficients $(b_j)_{mn}^{m'n'}$ du développement de $\mathcal{B}_j\mathrm{F}_{mn}(\xi, \eta)$ pour $j = 1$. Ces développements font intervenir six polynomes au plus.

$$\mathcal{A}_1\mathrm{F}_{mn} = -(m+n)(m+n+2)\,\mathrm{F}_{mn},$$
$$\mathcal{A}_2\mathrm{F}_{mn} = -[(m+n)(n+1) + n(m+1)]\,\mathrm{F}_{mn} + n(m+1)\,\mathrm{F}_{m+1,\,n-1},$$
$$\mathcal{A}_4\mathrm{F}_{mn} = m(n+1)\,\mathrm{F}_{m-1,\,n+1} - [m(n+1) + n(m+1)]\,\mathrm{F}_{mn} + n(m+1)\,\mathrm{F}_{m+1,\,n-1},$$
$$\begin{aligned}\mathcal{A}_5\mathrm{F}_{mn} = &-\frac{m(m+n)}{2(m+n+1)(2m+2n+1)}\,\mathrm{F}_{m-1,n} - \frac{2m(n+1)}{(2m+2n+1)(2m+2n+3)}\,\mathrm{F}_{m-1,n+1}, \\ &+\frac{(2n+1)(2m+1)+2m(m+1)}{(2m+2n+1)(2m+2n+3)}\,\mathrm{F}_{mn} - \frac{m(n+1)(n+2)}{2(m+n+1)^2(2m+2n+3)}\,\mathrm{F}_{m-1,n+2}, \\ &+\frac{(n+1)^2(2m+1)+m(m+1)(n+1)}{(m+n+1)^2(2m+2n+3)}\,\mathrm{F}_{m,n+1} - \frac{(m+1)(m+2n+2)^2}{2(m+n+1)^2(2m+2n+3)}\,\mathrm{F}_{m+1,n},\end{aligned}$$

$$(b_1)_{mn}^{m'n'} = (m+n-m'-n')(m+n+m'+n'+2)\,(a_5)_{mn}^{m'n'},$$

$$(8)\qquad \mathrm{K}_{mn}^{mn} = \frac{1}{2(m+n+1)^2}.$$

La composition des opérateurs $\mathcal{A}_i$ et $\mathcal{B}_j$ permet de définir une classe très générale d'opérateurs pour lesquels le problème du développement est résolu. Tel est le cas, en particulier, des opérateurs $\mathcal{L}$ et $\mathcal{M}$ rencontrés dans l'étude de l'équation de Schrödinger des atomes à deux électrons [1].

(*) Séance du 27 août 1956.

[1] P. Pluvinage, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2109.

[2] *Fonctions hypergéométriques et hypersphériques, polynomes d'Hermite*, Gauthier-Villars, Paris, 1926.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Onde de compression dans un fluide contenu dans un tore rigide à section carrée* [1]. Note (*) de M. **Gilbert Karpman**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie une solution particulière de l'équation des ondes de compression décrivant des rotations stationnaires autour de l'axe du tore. On calcule ensuite les niveaux d'énergie correspondants.

L'objet de ce travail est de décrire explicitement une onde de compression stationnaire, se propageant dans un milieu fluide continu qui remplit un tore de section carrée [2]. Adoptons les coordonnées cylindriques : r, α, z. L'origine est au centre du tore dont l'axe est orienté suivant Oz. Nous désignerons par l le côté du carré, et par g le rayon de gorge du tore.

Le fluide est supposé parfait, de densité ρ et de compressibilité χ.

L'équation de l'onde de compression s'écrit classiquement, Φ étant le potentiel des vitesses [3]

$$\square\Phi \equiv \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\Phi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha^2}+\frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2}-\frac{1}{V_0^2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2}=0.$$

Si les conditions aux limites sont telles que le mouvement perpendiculaire à la paroi soit nul, on retrouve le problème mathématique du guide d'onde de forme torique.

La solution générale s'écrit classiquement :

$$\Phi=\sum_n[A_n\varphi(z,\alpha)j_n(ar)+B_n\psi(z,\alpha)K_n(ar)] \quad (^4),$$

A_n et B_n étant des constantes, j_n et K_n étant les fonctions de Bessel de première et de seconde espèce d'ordre n. Si l'on se limite au cas où le rayon de gorge g est très petit (ce que nous ferons ici), on doit éliminer le second terme en K_n qui correspond à la limite à une singularité le long de l'axe Oz. Les solutions fondamentales s'écrivent alors

$$\Phi_{n,rm}=A\cos k\pi\frac{z}{l}\cos(\omega t-n\alpha)\,j_n\left(U_{m,n}\frac{r}{l}\right)$$

avec

$$\omega = \frac{V}{l}(k^2\pi^2 + U_{m,n}^2)^{\frac{1}{2}}, \qquad V_0^2 = \frac{1}{\rho\chi}$$

et $U_{m,n} = m^{\text{ième}}$ zéro de la fonction de Bessel de première espèce j_n.

Cette solution correspond à une onde se propageant autour de l'axe Oz avec une vitesse de phase angulaire : $U = \omega/n$.

Énergie potentielle de l'onde tournante. — On sait que

$$W_p = \frac{1}{2\chi}\iiint_v \theta^2\, dv \quad (^3),$$

avec $\theta = \operatorname{div}\vec{D}$, $\vec{D}$ = déplacement, soit

$$\vec{D} = \int_0^t \overrightarrow{\operatorname{grad}}\,\Phi\, dt,$$

d'où

$$\theta = -\frac{\omega}{V^2} A \cos k\pi\frac{z}{l}\sin(\omega t - n\alpha)\, j_n\left(U_{m,n}\frac{r}{l}\right)$$

et

$$W_{p(m,n,k)} = \frac{\omega^2 A^2}{2V^4\chi}\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}}\int_0^{2\pi}\int_0^l \cos^2 k\pi\frac{z}{l}\sin^2(\omega t - n\alpha)\, j_n^2\left(U_{m,n}\frac{r}{l}\right)\times r\,dr\,d\alpha\,dz,$$

d'où, puisque cette expression ne dépend pas du temps :

$$\overline{W}_{p(m,n,k)} = B\left(1 + \frac{k^2\pi^2}{U_{m,n}^2}\right)\int_0^{U_{m,n}} s j_n^2(s)\, ds, \qquad \text{avec} \quad B = \frac{1}{4}\rho A^2 l\pi.$$

Cette intégrale se calcule facilement (4) :

$$\overline{W}_{p(m,n,k)} = B\left(1 + k^2\frac{\pi^2}{U_{m,n}^2}\right)\left[\frac{s^2}{2}\left(j_n^2(s) - j_{n+1}(s)\, j_{n-1}(s)\right)\right]_0^{U_{m,n}}$$

si $k=1$, on obtient pour $(1/B)\,\overline{W}_{pm,n,1}$:

n.	m. 1.	m. 2.	n.	m. 1.	m. 2.
2	1,26	2,47	13	2,15	4,76
3	1,26	2,72	14	2,28	–
4	1,33	2,9	15	2,4	–
5	1,5	3,16	16	2,52	–
6	1,53	3,4	17	2,44	–
7	1,65	3,6	18	2,7	–
8	1,78	3,86	19	2,73	–
9	1,79	4,02	20	2,76	–
10	1,84	4,22	21	3,03	–
11	1,84	4,45	22	3,61	–
12	2,05	4,58			

Énergie cinétique :

$$W_c = \frac{1}{2}\iiint_v \rho V^2\, d\tau, \qquad \text{avec} \quad \vec{V} = \overrightarrow{\operatorname{grad}}\,\Phi$$

d'où

$$\begin{aligned} V^2 = & \frac{U^2_{m,n}}{l^2} A^2 \cos^2 k\pi \frac{z}{l} \cos^2(\omega t - n\alpha) j'^2_n\left(U_{m,n}\frac{r}{l}\right) \\ & + \frac{n^2}{r^2} A^2 \cos^2 k\pi \frac{z}{l} \sin^2(\omega t - n\alpha) j^2_n\left(U_{m,n}\frac{r}{l}\right) \\ & + \frac{k^2\pi^2}{l^2} A^2 \sin^2 k\pi \frac{z}{l} \cos^2(\omega t - n\alpha) j^2_n\left(U_{m,n}\frac{r}{l}\right), \end{aligned}$$

on trouve alors, avec les mêmes conditions aux limites que plus haut :

$$\begin{aligned} W_{c(m,n,k)} = & \frac{1}{4}\rho A^2 k^2 \pi^3 l \frac{1}{U^2_{m,n}} \int_0^{U_{m,n}} j^2_n(s)\, ds \\ & + \frac{1}{4}\rho A^2 l\pi n^2 \int_0^{U_{m,n}} \frac{j^2_n(s)}{s}\, ds \\ & + \frac{1}{4}\rho A^2 l\pi \frac{1}{\pi} \int_0^{U_{m,n}} j'^2_n(r)\, r\, dr. \end{aligned}$$

La première intégrale a été calculée plus haut; elle vaut

$$\left(\frac{1}{4}\rho A^2 l\pi\right) k^2 \frac{\pi^2}{U^2_{m,n}} \left[\frac{s^2}{2}\left(j^2_n(s) - j_{n+1}(s) j_{n-1}(s)\right)\right]_0^{U_{m,n}};$$

la deuxième intégrale vaut (4)

$$\left(\frac{1}{4}\rho A^2 l\pi\right) n^2 \left[-\frac{1}{2n}\left(j^2_0 - j^2_n + 2\sum_{p=1}^{n} j^2_p\right)\right]_0^{U_{n,m}}.$$

Nous n'avons pas réussi à intégrer directement la troisième intégrale que l'on peut cependant calculer numériquement en utilisant la relation

$$j'_n = \frac{1}{2}(j_{n+1} - j_{n-1}).$$

Résultats numériques. — On prend $k = 1$, la première intégrale vaut

$$B \frac{\pi^2}{U^2_{m,n}} \int_0^{U_{m,n}} j^2_n(s)\, ds = B.C_n;$$

la deuxième intégrale vaut

$$B.n^2 \int_0^{U_{m,n}} j^2_n(s) \frac{ds}{s} = B.D_n.$$

n.	C_n.	D_n.	n.	C_n.	D_n.
2	0,48	0,68	13	2,0	0,09
3	0,38	0,45	14	1,84	0,08
4	0,74	0,34	15	2,09	0,078
5	1,29	0,29	16	2,24	0,075
6	0,93	0,23	17	1,82	0,065
7	1,05	0,19	18	2,22	0,065
8	1,04	0,15	19	2,60	0,060
9	1,45	0,14	20	2,39	0,055
10	1,6	0,12	21	2,62	0,055
11	1,6	0,10	22	2,82	0,055
12	1,6	0,10			

On voit que l'on ne peut négliger l'énergie potentielle devant l'énergie cinétique. Elles sont du même ordre de grandeur.

L'ensemble des énergies correspondant à ces ondes stationnaires constitue évidemment une suite discrète. Chacun des niveaux de cette suite n'est pas nécessairement stable par rapport à des perturbations extérieures. Dans un prochain travail nous étudierons cet aspect du problème qui n'a jamais, à notre connaissance, été abordé jusqu'ici.

(*) Séance du 30 juillet 1956.

(1) Les calculs seraient à peine plus compliqués si l'on considérait un tore à section rectangulaire.

(2) *Cf.* H. Lamb, *Hydrodynamics*, 6e éd., Dover.

(3) *Cf.* H. Lamb, *Hydrodynamics*, chap. X., 6e éd., Dover.

(4) *Cf.* L. de Broglie, *Problèmes de propagation guidées*, Gauthier-Villars, Paris.

(5) *Voir* G. Petiau, *Théorie des fonctions de Bessel*, publ. du C. N. R. S.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Potentiel d'ionisation; interprétation analytique.* Note (*) de M. **Constantin Bedreag**, présentée par M. Louis de Broglie.

On constate pour les éléments à électrons *nd*, *np* un *effet* de variation régulière dV/dZ du potentiel d'ionisation avec le nombre atomique Z; ainsi qu'un *décalage* — ΔV au milieu de chaque famille d'éléments *nd* ou *np*.

On vérifie l'expression (4) de Sommerfeld et on la complète par l'expression (5).

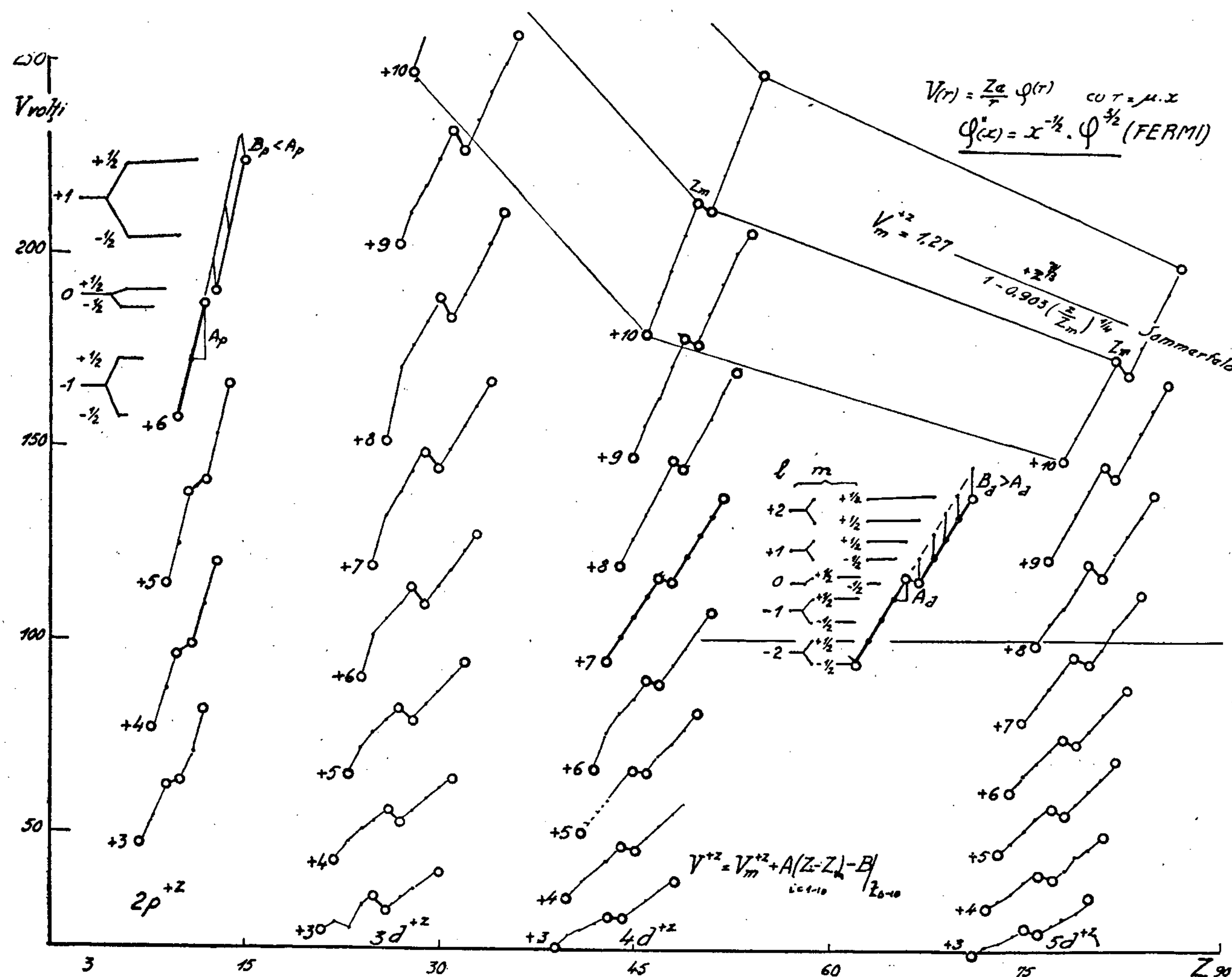
Dans la collection Landolt-Börnstein 1950, I_1, 211 on trouve rassemblés les potentiels d'ionisation V^{+z} des éléments $Z = 1 - 92$ dans les degrés d'ionisation $+z = +, ++, . +10$. Nous avons réparti ces potentiels selon la qualité *s, p, d, f* des électrons ionisés, et nous avons examiné de près les électrons $nd_{1-10'} = 3d, 4d, 5d$.

Nous donnons dans le tableau qui suit les potentiels d'ionisation V^{+z} en volts des électrons $3d$: ^{21}Sc, . . ^{30}Zn . . . ^{37}Rb (1).

—	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	$\frac{\Delta V}{\Delta Z}$.
$+z$	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.	32.	33.	34.	35.	36.	37.	
+ 3	25	28	26	32	**34**	30	34	36	38	40	–	–	–	–	–	–	–	2
+ 4	–	43	48	51	53	**56**	53	56	59	62	64	–	–	–	–	–	–	3
+ 5	–	–	65	72	76	79	**82**	79	83	86	90	93	–	–	–	–	–	3-4
+ 6	–	–	–	90	101	105	109	**113**	109	114	118	123	127	–	–	–	–	4-5
+ 7	–	–	–	–	119	133	138	143	**148**	144	149	155	160	166	–	–	–	5-6
+ 8	–	–	–	–	–	151	170	176	182	**188**	183	189	196	202	210	–	–	6-7
+ 9	–	–	–	–	–	–	202	210	217	224	**231**	226	234	241	248	256	–	7-8
+10	–	–	–	–	–	–	–	246	255	263	271	**280**	274	282	291	300	308	8-9

Ces valeurs V^{+z} et les données correspondantes pour les électrons $4d_{1-10}$, $5d_{1-10}$ sont inscrites dans le diagramme (*figure*).

A chaque degré d'ionisation $+z$ (dans chaque rangée horizontale, dans le tableau) on constate un accroissement régulier $\Delta V/\Delta Z$ avec le nombre atomique Z croissant, jusqu'au milieu de la rangée $Z_m =$ au 5[e] élément de chaque rangée; à cet endroit on remarque une brisure $-\Delta V$ de l'accroissement, suivie



dans la seconde moitié de la rangée, après le décalage $-\Delta V$, par le même accroissement $\Delta V/\Delta Z$ régulier $= A_d(z) = \rightarrow (z-1)$ pour les $3d$.

$$(1) \qquad V^{+z}(Z) = V_m^{+z}(Z_m) + A_d(z)\,(Z_i - Z_m) - B_{d_z} \qquad (i = 1 - 10)$$

avec

$$B_{d_z} > A_d, \quad Z_{6-10} \quad \text{et} \quad A - B = \Delta V.$$

Un décalage analogue $\Delta V = A_p - B_p$ se retrouve pour les potentiels d'ionisation des électrons *np*, toujours au milieu de la rangée, donc entre le 3[e] et 4[e] élément des rangées *p*. Ce décalage est donc constaté $3 \times 8 = 24$ fois pour les éléments à électrons *d*, et $5 \times 8 = 40$ fois pour les électrons *p*; en tout 64 fois, avec 480 données expérimentales.

C'est un effet naturel nettement mis en évidence et nous tâchons de lui donner une double interprétation : analytique et quantique.

Interprétation analytique. — Le potentiel $V(r)$ produit par un noyau cen-

tral $+Ze$ à une distance r dans le nuage électronique à densité électrique $-\rho(r).e$ est donné par la relation

$$(2) \qquad V(r) = \frac{Ze}{r}\varphi(r), \qquad \varphi(r) \leq 1 = \text{effet-écran du nuage.}$$

$\varphi(r)$ répond à l'équation statistique de Fermi ([2]) 1927, avec les conditions de limite

$$(3) \qquad \varphi''(x) = x^{-\frac{1}{2}}\varphi^{\frac{3}{2}}$$

avec

$$\varphi(0) = 1, \quad \varphi(\infty) = 0 \quad \text{et} \quad x = \frac{r}{\mu}, \quad \mu = 0,88\, a_{\text{Bohr}} Z^{-\frac{1}{3}}.$$

Partant de cette équation, Sommerfeld donne en 1933 ([3]) une expression pour le potentiel d'ionisation

$$(4) \qquad V_m^{+z} = 1,27 \frac{z^{\frac{7}{3}}}{1 - 0,903\left(\dfrac{z}{Z_m}\right)^{\frac{1}{4}}} \text{ volts,}$$

où nous avons représenté par V_m et Z_m les valeurs moyennes dans les groupes *nd* ou *np*. Sommerfeld en 1933, L. Brillouin en 1934 ([4]), Hulthén en 1935 ne disposaient pas de données expérimentales pour vérifier leurs résultats théoriques; nous avons pu vérifier l'expression (4) de Sommerfeld : elle se vérifie pour Z_m à condition de prendre pour l'exposant de z au lieu de 7/3 un exposant α variable $=(7/3)-(7/4)$, et alors l'expression (4) prend la forme générale, pour Z quelconque

$$(5) \qquad V^{+z}(Z) = V_m^{+z}(Z_m, \alpha) + A_{d,p}(z)(Z_i - Z_m) - B_{d,p}$$

$$\text{pour } d \quad i = 1 - 10, \qquad \text{pour } p \quad i = 1 - 6,$$

$$Z_{6-10}(d), \quad Z_{4-6}(p)$$

avec

$$B_d > A_d, \qquad B_p < A_p, \qquad \Delta V = A - B.$$

Interprétation quantique. — On peut suivre dans le diagramme, comment on fait correspondre chaque élément et son potentiel V^{+z} aux nombres quantiques magnétiques m respectifs, $m = \pm(l, l-1, 0) \pm 1/2$; la correspondance y est qualitative.

(*) Séance du 13 août 1956.

([1]) Les potentiels soulignés représentent les V_m^{+z} et les Z_m correspondants de l'expression (4).

([2]) *Zts. f. Physik*, **48**, 1928, p. 73.

([3]) *Ebenda*, **80**, 1933, p. 415.

([4]) *J. de Physique*, V, 1934, p. 185.

MÉTROLOGIE. — *Mesure interférentielle de la longueur d'onde de quelques radiations du proche infrarouge.* Note (*) de MM. **Jean Terrien** et **Toshiro Masui**, présentée par M. André Danjon.

A titre d'essai, la longueur d'onde de $2p_6 - 3s_1''''$ du krypton naturel (0,985 632 5 μ) et de $7\,^1S_0 - 6\,^1P_1$ du mercure naturel (1,013 977 5 μ) a été mesurée avec succès par des interférences à la différence de marche de 10 mm. On espère utiliser sans grande difficulté de telles radiations monochromatiques du proche infrarouge pour la mesure de longueurs de l'ordre du mètre.

Une Note précédente ([1]) a exposé comment les méthodes d'observation visuelles ou photographiques pouvaient être remplacées, pour les mesures interférentielles dans le spectre visible, par une méthode photoélectrique. La présente Note donne les premiers résultats d'utilisation de radiations du proche infrarouge obtenus par des expériences analogues menées parallèlement au Bureau International des Poids et Mesures. Ces radiations nous semblent plus avantageuses que les radiations visibles pour la mesure précise des étalons matériels de longueur, comme l'a montré par exemple la possibilité d'interférences à 1 m de différence de marche avec la radiation 0,9856 μ du krypton 86 ([2]).

Un petit interféromètre de Michelson rudimentaire a été construit pour ces essais. On a adopté un angle d'incidence de 57° sur la séparatrice, ce qui élimine toute réflexion vitreuse parasite et assure l'égalité du facteur de réflexion des deux faisceaux interférents sur la couche d'aluminium ([3]) de la séparatrice, lorsque la lumière est au préalable polarisée rectilignement. La sensibilité d'un tube photoélectrique au césium-argent avec amplificateur à tube électromètre a suffi malgré la petite surface, de l'ordre de 1,5 cm², des miroirs de l'interféromètre, pour l'observation de radiations très monochromatiques, donc faibles, à la différence de marche de 10 mm.

La précision obtenue sur l'excédent fractionnaire a justifié un étalonnage de la différence de marche apportée par la compensatrice en fonction de l'allongement du ressort de démultiplication monté selon Michelson; en effet, une loi linéaire n'était pas suffisante, car dans les conditions optima, la fidélité des mesures était de l'ordre de 0,001 ordre d'interférence.

Plusieurs radiations du mercure ordinaire émises par une lampe à mercure Philips à basse pression, des radiations de l'argon d'une lampe à cadmium-argon Philips, et des radiations d'un tube de Geissler à krypton ordinaire Zeiss ont été isolées par un petit réseau concave monté en dehors du cercle de Rowland de façon qu'une rotation du réseau fasse défiler un spectre du premier ordre de 0,4 à 1 μ avec une mise au point acceptable sans déplacement des fentes ni de l'axe du réseau. La dispersion de l'interféromètre ayant été mesurée plusieurs fois entre 0,4 et 1 μ, la différence

de marche exacte résultait des excédents fractionnaires observés sur quatre raies étalons visibles du mercure, quatre infrarouges de l'argon et cinq infrarouges du krypton, dont les longueurs d'onde sont bien connues, autant que le permet leur structure hyperfine. L'écart quadratique moyen des résultats qui suivent est environ 10^{-6} μ.

La cohérence des étalons de longueur d'onde utilisés est confirmée par nos résultats. La longueur d'onde de la radiation du krypton citée au début de cette Note est 0,985 632 5 μ, c'est la première fois qu'elle est mesurée par les interférences; la valeur de W. F. Meggers et C. J. Humphreys [4] obtenue au réseau est 0,985 624 μ.

Pendant nos expériences a été publiée par E. R. Peck [5] la longueur d'onde 1,013 977 4 μ de la radiation du mercure ordinaire. Notre valeur est 1,013 977 5 μ. Cette concordance est partiellement fortuite, car la structure hyperfine de cette raie interdit une si bonne définition.

Il apparaît donc que des radiations très fines du proche infrarouge sont facilement utilisables en métrologie interférentielle même avec un appareillage simple et peu coûteux.

(*) Séance du 27 août 1956.

(1) J. Terrien et J. Hamon, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 740.

(2) J. Terrien et J. Hamon, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 586.

(3) F. Abelès nous a signalé cette propriété.

(4) *Bur. St. J. Res.*, **10**, (1), 1933, p. 427.

(5) *J. Opt. Soc. Amer.*, **46**, 1956, p. 380.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur l'excitation et l'ionisation des atomes par émission α.* Note (*) de M. **Fernand Grard**, transmise par M. Émile Henriot.

La probabilité des phénomènes d'excitation et d'ionisation par émission α a été déterminée en considérant le passage de la particule α dans le cortège électronique comme une petite perturbation dépendant du temps et en tenant compte du recul brusque du noyau au moment où la désintégration se produit. Le résultat obtenu par la méthode de Schwartz est équivalent à celui de Levinger à l'approximation du premier ordre.

Introduction. — La probabilité d'excitation et d'ionisation des atomes par émission α a été calculée en premier lieu par A. Migdal [1] qui a considéré que ces phénomènes étaient dus uniquement au passage de la particule α dans le cortège électronique de l'atome émetteur. J. L. Levinger [2] a repris cette étude et a tenu compte du fait supplémentaire que le noyau recule, après l'émission α, avec une vitesse v_n égale à $v_\alpha m_\alpha/m_n$ directement opposée à la vitesse v_α de la particule α (m_α et m_n représentent les masses respectivement de la particule α et du noyau final). Dans ces conditions, les valeurs trouvées pour la probabilité d'ionisation sont nettement différentes de celles calculées par Migdal.

Récemment H. M. Schwartz [3] a examiné les travaux de ces deux auteurs et a conclu que les résultats de Migdal sont exacts.

Ces divergences nous ont amené à revoir le problème de l'ionisation des atomes par émission α. Nous avons utilisé la même méthode que celle qui a été exposée dans le travail de Schwartz cité ci-dessus.

Calcul de la probabilité d'excitation et d'ionisation.—Après la désintégration, la particule α traverse le cortège électronique et le noyau résultant recule brusquement avec la vitesse v_n. Il peut en résulter une excitation ou une ionisation de l'atome émetteur.

Afin de calculer la probabilité de ces phénomènes, nous devons résoudre, en nous plaçant par exemple dans un système de référence centré sur le noyau qui recule :

$$(1)\qquad [\mathrm{H}^{Z-2}+\mathrm{V}(t)]\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}.$$

H^{Z-2} représente l'hamiltonien d'un électron gravitant dans le champ du noyau final et des autres électrons de la couronne. $\mathrm{V}(t)$ exprime l'interaction entre la particule α et l'électron considéré :

$$(2)\qquad \mathrm{V}(t) = \frac{-2e^2}{[x^2+y^2+(z-v'_\alpha t)^2]^{\frac{1}{2}}}.$$

La particule α est supposée se diriger suivant l'axe des z, dans le sens positif, avec la vitesse v'_α, par rapport au système de référence choisi ($v'_\alpha = v_\alpha + v_n$).

$\mathrm{V}(t)$ est de l'ordre de $1/Z$ par rapport à H^{Z-2}.

Décomposons la fonction d'onde ψ solution de (1) en série de fonctions propres de l'hamiltonien H^{Z-2} :

$$(3)\qquad \psi = \sum_m b_m(t)\, u_m^{Z-2}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\mathrm{E}_m^{Z-2}t}.$$

$|b_m(\infty)|^2$ représente la probabilité d'excitation ou d'ionisation dans l'état m.

A l'approximation du premier ordre, les $b_m(t)$ sont donnés par :

$$(4)\qquad b_m(t) = b_m(0) + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t e^{\frac{i}{\hbar}(\mathrm{E}_m^{Z-2}-\mathrm{E}_k^{Z-2})t}\,\mathrm{V}_{km}\,dt$$

sachant qu'au moment où la désintégration se produit ($t=0$) l'électron considéré se trouve dans l'état k;

$$(5)\qquad \mathrm{V}_{km} = \int u_m^{Z-2*}\,\mathrm{V}(t)\,u_k^{Z-2}\,d\tau.$$

Cependant, à l'instant initial, cet électron gravite autour du noyau Z lequel est en mouvement par rapport au système de référence choisi, avec la vitesse v_n dirigée dans le sens positif de l'axe des z. La fonction d'onde correspondante est

$$(6)\qquad \psi_k^Z = u_k^Z(x, y, z-v_n t)\, e^{\frac{i m_e v_n z}{\hbar}}\, e^{-\frac{i}{\hbar}\left(\mathrm{E}_k^Z+\frac{m_e v_n^2}{2}\right)t}.$$

Elle est en effet solution de

$$(7)\qquad H^Z(x, y, z - v_n t)\,\psi_k^Z = i\hbar\,\frac{\partial\psi_k^Z}{\partial t}$$

si l'on a, dans un système de référence centré sur ce noyau :

$$(8)\qquad H^Z(x, y, z)\,u_k^Z(x, y, z) = E_k^Z u_k^Z(x, y, z).$$

Dans ces conditions, nous avons

$$(9)\qquad b_m(0) = \int u_m^{Z-2*}\,e^{\frac{im_e v_n z}{\hbar}}\,u_k^Z\,d\tau$$

ou, en développant l'exponentielle $e^{(im_e v_n z/\hbar)}$ en série de z :

$$(10)\qquad b_m(0) = \int u_m^{Z-2*}u_k^Z\,d\tau + \frac{im_e v_n}{\hbar}\int u_m^{Z-2*}z\,u_k^Z\,d\tau - \frac{m_e^2 v_n^2}{\hbar^2}\int u_m^{Z-2*}z^2 u_k^Z\,d\tau + \ldots.$$

Nous n'avons retenu dans ce développement que les deux premiers termes qui sont du même ordre de grandeur, de l'ordre de 1/Z. (Les termes suivants sont d'ordre supérieur.) C'est en considérant que le second terme de (10) pouvait être négligé par rapport au premier que Schwartz a retrouvé le résultat publié par Migdal.

Après plusieurs intégrations par parties successives dans (4), nous obtenons

$$(11)\qquad b_m(\infty) = \frac{im_e v_n}{\hbar}\int u_m^{Z-2*}z\,u_k^Z\,d\tau + \frac{i\hbar}{(E_m^{Z-2}-E_k^{Z-2})^2}\left(\frac{\partial V_{km}}{\partial t}\right)_{t=0}$$
$$- \frac{\hbar^2}{(E_m^{Z-2}-E_k^{Z-2})^3}\left(\frac{\partial^2 V_{km}}{\partial t^2}\right)_{t=0} - \frac{\hbar^2}{(E_m^{Z-2}-E_k^{Z-2})^3}\int_0^\infty e^{\frac{i}{\hbar}(E_m^{Z-2}-E_k^{Z-2})t}\,\frac{\partial^3 V_{km}}{\partial t^3}\,dt,$$

$\int u_m^{Z-2*}u_k^Z\,d\tau$ étant égal à $[-1/(E_m^{Z-2}-E_k^{Z-2})]\,(V_{km})_{t=0}$ à des termes Z fois plus petits près.

$\int u_m^{Z-2*}z\,u_k^Z\,d\tau$ peut se remplacer par $\int u_m^{Z-2*}z\,u_k^{Z-2}\,d\tau$ ou $(z)_{km}$ à l'approximation du premier ordre.

En appliquant la suite de transformations signalées par Migdal [formule (42) de la référence 2], les deux premiers termes de (11) se réduisent à

$$\frac{im_e}{\hbar}\left(v_n - \frac{2v'_\alpha}{Z-2}\right)(z)_{km},$$

équivalent au terme dipolaire établi par Levinger.

Le terme quadrupolaire lié au recul du noyau a été trouvé par cet auteur de l'ordre de 1/Z par rapport au terme quadrupolaire lié à l'interaction de la particule α avec l'électron considéré et peut donc être négligé. Si nous tenons compte de ce que les éléments de matrice V_{km}, $\partial V_{km}/\partial t$, ... déterminés au moyen des fonctions d'onde initiales (par Levinger) diffèrent par des termes petits de ces mêmes éléments de matrice déterminés par nous au moyen des

fonctions d'onde finales, la relation (11) est équivalente à la relation (37) du travail de Levinger, à l'approximation du premier ordre.

Le résultat que nous avons obtenu par la méthode de Schwartz met ainsi en évidence le fait que le noyau final porteur de (Z — 2) charges élémentaires et qui recule brusquement avec la vitesse v_n produit un effet comparable à celui de la particule α elle-même. Levinger a d'ailleurs montré que l'excitation et l'ionisation pouvaient être considérées comme résultant, en première approximation, du déplacement soudain du centre de charge avec une vitesse égale à

$$\frac{(Z-2)v_n - 2v_\alpha}{Z}$$

au moment où la désintégration se produit.

(*) Séance du 6 août 1956.

(1) *J. Phys. exp. et théorique* (*U. R. S. S.*), **10**, 1941, p. 207.

(2) *Phys. Rev.*, **90**, 1953, p. 11.

(3) *Phys. Rev.*, **100**, 1955, p. 135.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle transposition : passage de certaines hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 aux benzal-3 coumaranones-2 par réaction thermique.* Note (*) de M. **Darius Molho** et Mlle **Michèle Chadenson**, présentée par M. Marcel Delépine.

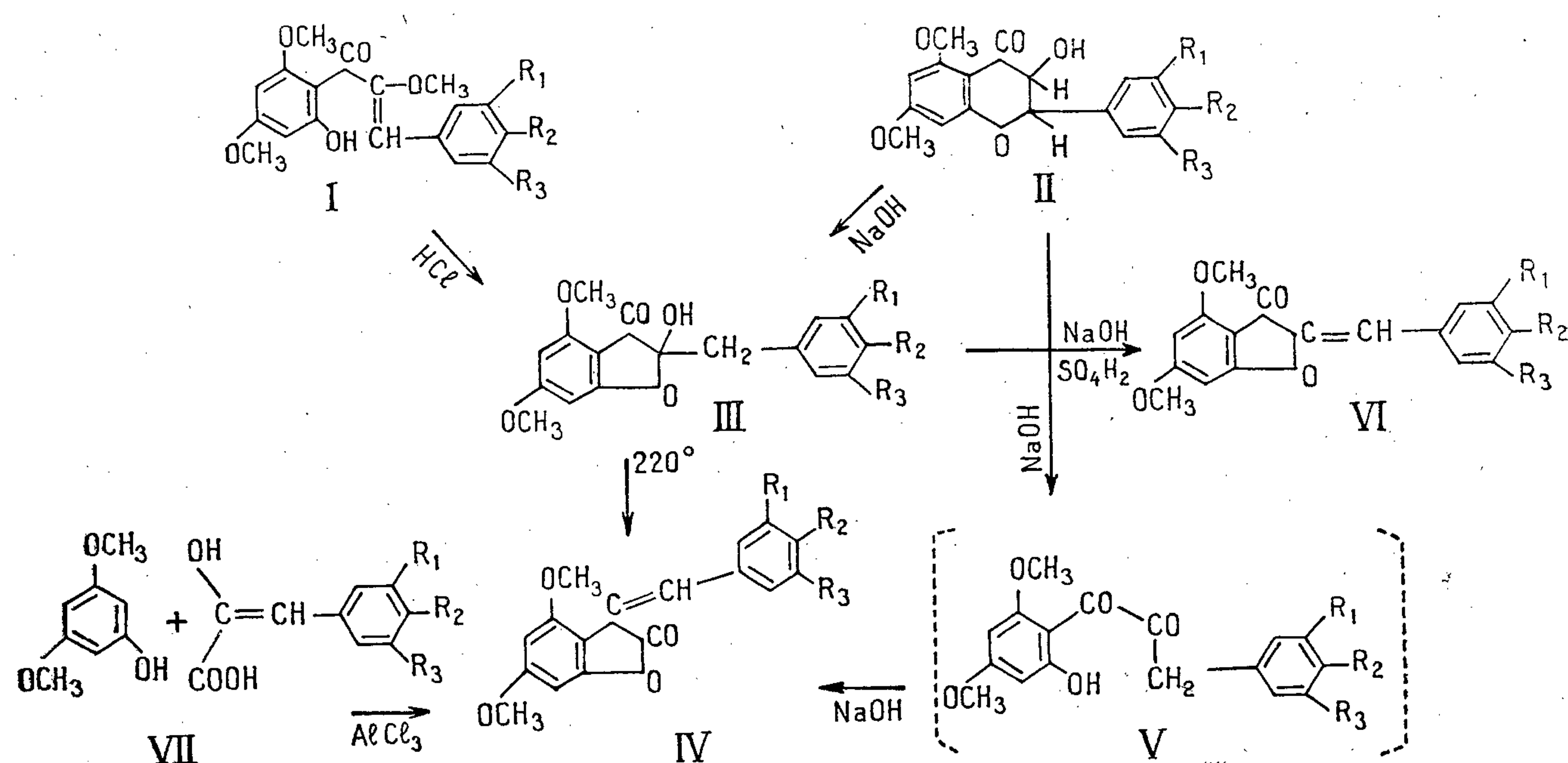
Le simple chauffage, pendant une heure à 220°, sans solvants ni catalyseurs, des hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 (III) permet d'aboutir, avec des rendements presque quantitatifs, par transposition thermique et déshydratation, aux benzal-3 coumaranones-2 (IV), alors que la transposition benzilique, en milieu alcalin, également possible dans ces cas-là ne se fait qu'avec de très faibles rendements.

Les benzyl-2 hydroxy-2 coumaranones-3 (III) obtenues, soit par traitement des α méthoxy-chalcones *o*-hydroxylées (I) par l'acide chlorhydrique alcoolique [1], [2] soit par traitement des flavanonols (II) en milieu alcalin, devraient théoriquement pouvoir subir la transposition benzilique alcaline [en passant par l'intermédiaire (V), pour aboutir aux benzal-3 coumaranones-2 (IV)]. Effectivement, un seul exemple est connu de ce type de transposition, c'est celui réalisé avec l'apoampélopsine pentaméthylée (III) ($R_1=R_2=R_3=O-CH_3$) [5], [4], qui se transforme en triméthoxy-3'.4'.5' benzal-3 diméthoxy-4.6 coumaranone-2 [(IV) : $R_1=R_2=R_3=O-CH_3$] par chauffage avec de la soude alcoolique. Cependant quand nous avons essayé d'obtenir ce type de transposition benzilique avec plusieurs hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 préparées selon Y. Kimura [2] [travail en cours et [6]], seule l'apoampélopsine pentaméthylée, a donné, avec des rendements acceptables, de l'ordre de 30 %, la benzal-3 coumaranone-2 attendue. Les autres dérivés de la série n'aboutissent

aux benzal-3 coumaranones-2 correspondantes qu'avec des rendements faibles, de l'ordre de 5 % ; une série de produits complexes apparaissent en même temps, dont nous avons isolé, dans le cas de l'hydroxy-2 (diméthoxy-3'.4' benzyl)-2 diméthoxy-4.6 coumaranone-3 [(III) : $R_1=R_2=O-CH_3$; $R_3=H$], la (diméthoxy-3'.4'benzal)-2diméthoxy-4.6coumaranone-3[(VI): $R_1=R_2=O-CH_3$; $R_3=H$].

Alors que la transposition benzilique est si ardue, une transposition d'un nouveau genre, par contre, réalisée par voie thermique, nous a permis le passage des hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 (III) aux benzal-3 coumaranones-2 (IV) avec des rendements presque quantitatifs. La démonstration de l'identité des dérivés, résultant de la transposition thermique, avec les benzal-3 coumaranones-2 (IV) a été effectuée par comparaison avec des échantillons authentiques de ces dernières (points de fusion identiques, points de fusion mélangés non abaissés, spectres ultraviolets superposables) obtenues par condensation entre les acides aryl-pyruviques et l'éther diméthylique de la phloroglucine (VII) ([7]).

Les corps obtenus sont par ailleurs totalement différents des benzal-2 coumaranones-3 (VI) auxquelles on aurait pu s'attendre par suite d'une simple déshydratation thermique des benzyl-2 hydroxy-2 coumaranones-3 (III). En effet les points de fusion mélangés des dérivés synthétisés par voie thermique sont nettement abaissés par mélange avec les benzal-2 coumaranones-3 correspondantes (VI), que ces dernières aient été préparées par dissolution de (III) dans l'acide sulfurique concentré ([3]) (VI : $R_1=R_2=R_3=H$; F 153°) ou par synthèse totale à partir de la dihydroxy-4.6 coumararone selon ([8]) (VI : $R_1=R_2=R_3=H$, F 153°) et (VI : $R_1=R_2=O-CH_3$; $R_3=H$, F 173°).



Partie expérimentale. — *Traitement thermique des hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3.* — Les hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3 (III) incolores et

solubles dans la soude à froid, conduisent, par traitement thermique, avec des rendements presque quantitatifs aux benzal-3 coumaranones-2 correspondantes (IV) jaunes et insolubles à froid dans la soude à 5 %.

Exemples :

		(III). $\xrightarrow{220^\circ}$ (IV).			C %		H %	
					cal.	tr.	cal.	tr.
1°	$R_1=R_2=R_3=H$	F 172° (1), (2)	→ F 176°	$C_{17}H_{14}O_4$	72,33	71,52	5,00	4,92
2°	$R_1=R_3=H$; $R_2=O-CH_3$	159° (2)	→ 167°	$C_{18}H_{16}O_5$	69,22	69,10	5,11	5,10
3°	$R_1=R_2=O-CH_3$; $R_3=H$	176° (2)	→ 173°	$C_{19}H_{18}O_6$	66,66	66,51	5,30	5,42
4°	$R_1=R_2=R_3=O-CH_3$	169° (2)	→ 160°	$C_{20}H_{20}O_7$	64,51	64,28	5,41	5,55

A titre d'exemple, 100 mg d'hydroxy-2 *p*-méthoxy benzyl-2 diméthoxy-4.6 coumaranone-3 sont chauffés dans un tube à hémolyse, une heure à 220° au bain métallique. Au refroidissement, dissoudre la résine formée dans l'alcool bouillant : 90 mg de cristaux jaunes de diméthoxy-4.6 *p*-méthoxy benzal-3 coumaranones-2 apparaissent. F 167°.

(*) Séance du 27 août 1956.

(1) Kimura, à l'origine pensait avoir obtenu par cette méthode, les flavanonols isomères II, mais il fut donné à J. Gripenberg (3) et T. Kubota (4) de montrer qu'il s'agissait d'hydroxy-2 benzyl-2 coumaranones-3.

(2) Y. Kimura, *J. Pharm. Soc. Japan*, 57, 1937, p. 160; 58, 1938, p. 415; *C. A.*, **32**, 1938, p. 6649; 33, 1939, p. 531.

(3) Y. Gripenberg, *Acta Chem. Scand.*, 7, 1953, p. 1323 et *Colloque*, Lyon 1955.

(4) T. Kubota, *J. Chem. Soc. Japan*, 73, 1952, p. 571; *C. A.*, **48**, 1954, p. 2058.

(5) M. Kotake et T. Kubota, *Ann.*, 544, 1940, p. 253.

(6) D. Molho et M. Chadenson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 556.

(7) D. Molho et J. Coillard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 78.

(8) K. Balakrishna, N. Prabhakara Rao et T. R. Seshadri, *Proc. Ind. Ac. Sc.*, 39, 29 A, 1949; *C. A.*, 1950, p. 5351.

GÉOPHYSIQUE. — *Résultats d'observations systématiques du vent ionosphérique dans la région E.* Note (*) de MM. **Ewald Harnischmacher** et **Karl Rawer**, présentée par M. Jean Cabannes.

En hiver le vecteur du vent fait deux rotations en 24 h, en été il ne semble en faire qu'une seule.

Nous effectuons des observations systématiques du vent suivant la

méthode de Krautkrämer sur une fréquence entre 2 et 3 MHz depuis décembre 1955. Par mois il y a environ cinq à sept jours d'observation; durant une telle journée de 24 h on a enregistré les « fadings » au moins une fois par heure pour un intervalle de 10 mn. Pour chaque intervalle des « fadings » typiques montrant une variation analogue sur les trois traces ont été choisis, l'instant de leur apparition et les différences correspondantes entre les traces ont pu être mesurés sur l'enregistrement photographique avec une exactitude de 0,1 s. Étant donné que l'arrangement des antennes est bien symétrique, les antennes (cadres d'environ 7 m^2) formant un triangle équilatéral, on peut facilement déduire le vecteur du vent apparent en direction et en amplitude. Par période d'observation une dizaine de déterminations est effectuée, la médiane est considérée comme représentant le vent effectif. Il faut encore diviser par deux la valeur de la vitesse ainsi trouvée pour tenir compte de l'effet du double parcours entre l'émetteur et l'ionosphère.

Les résultats (direction et vitesse) sont présentés jour par jour. On a pu constater que pour la période d'hiver (mars inclus) une variation très systématique de la direction s'est produite non seulement en moyenne mais pour les jours isolés. On y observe une rotation très régulière de 360° entre 08 et 16 à 18 h (temps local moyen). Vers 08 h la direction (où va le vent) est 60°, elle atteint 180° (Sud) entre 10 et 12 h 30, 270° (Ouest) entre 12 et 15 h et 0° (Nord) entre 14 et 17 h. Il n'y a que 20 % des jours où cette variation régulière ne s'est pas produite.

De nuit les observations sont moins nombreuses, elles ne peuvent avoir lieu que si un écho de la couche E sporadique est présent. Les valeurs que nous avons obtenues semblent indiquer la suite de la rotation pourtant moins rapide durant la nuit. Il nous semble donc exister deux rotations complètes en 24 h, dont celle de jour est la plus rapide. La vitesse, de l'ordre de 60 à 100 m/s en moyenne mensuelle, ne subit pas une telle variation importante. Il paraît qu'il existe un minimum vers 14 h.

En été la variation de la direction devient beaucoup plus faible. Il y a encore la rotation lente durant la nuit, de jour par contre la direction reste presque sans variation sur 90° (Est). La vitesse est plus faible, entre 40 et 70 m/s en moyenne. Durant la période de transition il existe des jours qui ont le caractère d'hiver et d'autres ayant celui d'été. Comme pour d'autres phénomènes l'ionosphère n'admet pas une transition continue entre les saisons. Il semble que le mécanisme du mouvement dans la couche E subisse un changement profond avec l'apparition de l'été.

(*) Séance du 13 août 1956.

CLIMATOLOGIE. — *Contribution à l'étude de l'enregistrement de la charge spatiale atmosphérique.* Note (*) de M. **Georges Beau**, Mme **Lucien Blanquet**, MM. **Paul Blanquet** et **Alain Fourton**, transmise par M. René Fabre.

Description d'une technique permettant l'enregistrement de la charge spatiale atmosphérique; il s'agit de la charge portée par les « gros ions » de Langevin (0,01 μ), à l'exclusion des « petits ions » de dimensions moléculaires. Observation des variations constatées dans leurs rapports avec les divers facteurs conditionnant le climat.

Étudiant les relations susceptibles d'exister entre les variations de la charge spatiale atmosphérique avec les divers facteurs conditionnant le climat, nous avons mis au point une technique d'enregistrement continu de la charge spatiale atmosphérique. Il s'agit de la charge portée par les « gros ions » de Langevin, d'un diamètre moyen de 0,01 μ, à l'exclusion des « petits ions » de dimensions moléculaires. Le principe est le suivant :

Un ventilateur centrifuge, à grand débit, (12 l/s), aspire l'air extérieur à travers un tampon de laine métallique, ou mieux un ensemble de grilles chromées et ondulées; ce tampon, très bien isolé électriquement, se charge, et le potentiel qu'il atteint, au bout d'une minute, est proportionnel à la somme algébrique des charges portées par les gros ions, seuls arrêtés. Toutes les minutes, il est mis en communication avec la grille d'un tube électromètre. Un dispositif amplificateur commande un milliampèremètre enregistreur. Le tampon est ensuite déchargé, isolé, et le cycle recommence. On obtient ainsi des traits successifs, dont la longueur est proportionnelle aux charges collectées par minute; l'ensemble fournit à la fois la ligne du zéro, et une courbe en fonction du temps. Tout le système des contacts mobiles, et de la came qui les commande, le tampon lui-même, sont isolés au Plexiglas, et les lignes de fuites d'isolement ont été réduites au minimum.

Le tube électromètre utilisé est alimenté par de petites piles sèches. Elles ne débitent qu'un courant de l'ordre du microampère, et durent six mois en moyenne. Le chauffage du tube est assuré par un petit accumulateur monté en tampon derrière un redresseur oxymétal, avec résistances de filtrage. Le tube lui-même est une double tétrode (E 2 Mazda); la cathode et la grille accélératrice sont communes aux deux parties du montage équilibré. On élimine ainsi l'influence des variations possibles du courant de chauffage, et du pouvoir émissif de la cathode.

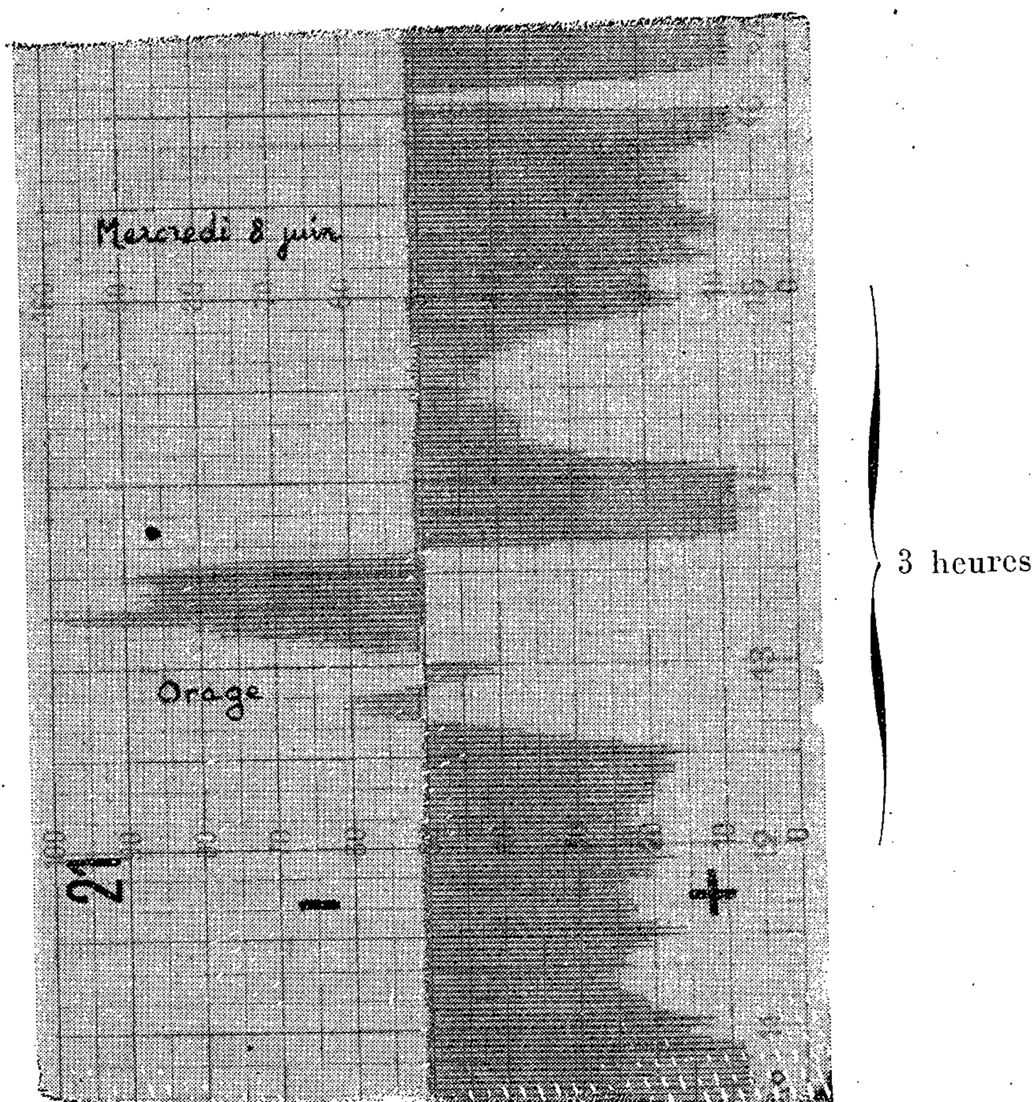
Toute cette première partie du montage est reliée à l'enregistreur par un potentiomètre automatique, à asservissement électronique, alimenté par le secteur, mais, de par son principe, indépendant des variations de celui-ci.

Il était nécessaire de mettre au point un ensemble qui ne demande que peu d'entretien, et qui soit robuste; d'autre part, il fallait un appareil enregistreur,

car les mesures isolées, telles qu'elles étaient faites jusqu'ici, ne pouvaient pas donner une idée juste de la charge spatiale : en effet, celle-ci varie constamment, et, d'autre part, les mesures directes des charges positives et négatives, n'étant faites le plus souvent qu'à 10 % près, leur somme algébrique faite « sur le papier » est alors dépourvue de toute signification. La sensibilité obtenue par cette méthode est de 0,0225 u. é. s. de charge pour une division de l'enregistreur (1).

Notre statistique de résultats porte sur cinq ans; elle montre l'existence de variations diurnes s'inversant périodiquement au cours de l'année; à celles-ci, se superposent de fortes variations temporaires en relations avec les orages, les brouillards, les bourrasques, etc.

La courbe ci-dessous, enregistrée avant, pendant et après un orage, à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Clermont-Ferrand, permet d'observer



En abscisses : les charges spatiales en u. é. s. (0,0225 par division).
En ordonnées : les temps (demi-heure par grande division).

la très forte négativité constamment notée, lors des orages. Si l'orage est sec, les inversions se succèdent, jusqu'à la fin de l'orage. Si celui-ci s'accompagne de pluie sans vent, on constate, en général, un rétablissement de la positivité à l'approche de la pluie.

Il est à noter également, l'influence énorme du microclimat. C'est ainsi que, dans des stations peu éloignées, mais d'orientation et de situation géographique différentes, on trouve de très grandes différences dans la valeur de la charge spatiale à un moment déterminé, et dans le sens de ses variations.

Nous avons utilisé simultanément trois appareils fixes, deux à Clermont-Ferrand, un à Bordeaux, ainsi qu'un appareil portatif, permettant des mesures isolées, en des points déterminés en raison de leur situation particulière.

La charge spatiale est généralement positive, mais elle est plus grande dans une agglomération urbaine qu'à la campagne, et ses variations sont plus fréquentes et plus rapides dans le premier cas.

Les mesures du tableau qui suit sont données en u. é. s. de charge et représentent la charge recueillie en deux minutes par les appareils, à vitesse constante du courant d'air, de l'ordre de 12 l/s.

16 août 1956.

	7 h.	12 h 30.	16 h.	18 h 30.	19 h.
Hôtel-Dieu Clermont-Ferrand....	—0,25	+0,15	+0,08	+0,40	+0,07
Établissement Thermal Royat....	—0,40	+0,22	+0,08	+0,45	+0,04
Puy de Gravenoire (P. de Dôme)..	-	+0,06	+0,04	+0,09	+0,05

Nous pensons donc, en conclusion, que les déterminations de la charge spatiale, effectuées au moyen d'une technique sensible et spécifique, telle que celle dont le principe est analysé ci-dessus, peut fournir un élément important dans la caractérisation du climat, en un lieu déterminé.

(*) Séance du 27 août 1956.

(1) Les détails concernant la réalisation de l'appareil basé sur ces principes seront publiés dans un autre recueil.

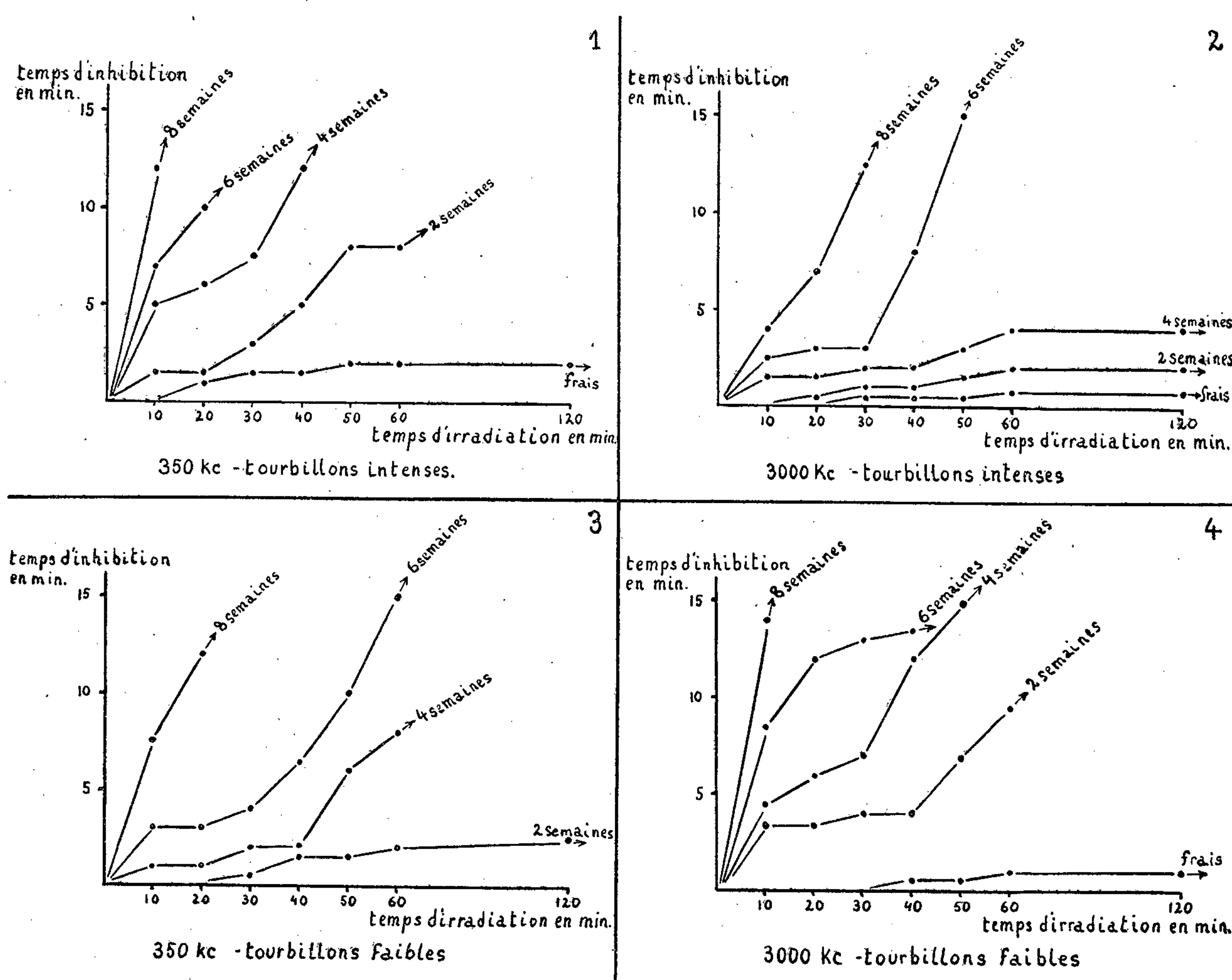
PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Influences diverses exercées sur la sensibilité du pouvoir de cyclose des cellules foliaires d'*Elodea. Note de M. **Robert Pfirsch**, présentée par M. Roger Heim.

La durée de l'inhibition du pouvoir de cyclose exercée par les ultrasons sur les cellules foliaires d'*Elodea* dépend non seulement de la fréquence de la vibration et du type de tourbillon engendré par celle-ci, mais encore de la durée d'irradiation, ainsi que de la durée de culture de la plante en conditions artificielles (dans les deux cas, l'action est positive sur la durée d'inhibition).

On sait que l'action des ultrasons sur les cellules de la feuille d'*Elodea* se traduit par une inhibition temporaire de la cyclose et que la durée de cette inhibition dépend du type de tourbillon engendré par la vibration dans la cellule ainsi que de la fréquence de cette vibration : action prédominante de la fréquence basse (350 kc) dans les cellules à tourbillons violents, de la fréquence élevée (3 000 kc) dans les cellules à tourbillons faibles (1).

Dans les nouvelles expériences faites, deux facteurs ont été analysés

avec plus de détail : 1° le temps d'irradiation a varié de 10 à 120 mn; 2° le temps de culture préalable de la plante en conditions artificielles a varié de 0 à 2 mois. L'étude de l'influence du temps de culture a été rendue nécessaire par la constatation du fait que les plantes fraîches, prélevées directement dans leur milieu naturel, ne manifestent qu'une faible inhibition de cyclose par ultrasons. Les conditions artificielles de culture sont réalisées par l'installation des plantes dans un grand bac en verre dont le fond est recouvert d'une épaisseur de sable de quelques centimètres.



L'eau est renouvelée de façon continue par la conduite d'eau, le bac disposé en face d'une fenêtre. Durant une période de deux mois les plantes ainsi cultivées présentent un aspect normal. Au microscope les cellules des feuilles ne présentent aucune altération apparente, la cyclose ne diffère en rien de celle des cellules de plantes fraîchement récoltées; et pourtant, comme on le verra, la sensibilité des cellules augmente de plus en plus. L'ensemble des résultats obtenus, présenté sous la forme des quatre abaques ci-dessus, décrit les variations du temps d'inhibition de la cyclose en fonction des quatre variables : temps d'irradiation, âge de la culture artificielle, nature des tourbillons dans les cellules observées, fréquence de la vibration. On discerne sur ces abaques les faits déjà

connus de l'influence conjointe des deux derniers facteurs, mais on discutera ici les deux autres influences, toutes deux positives, exercées par le temps d'irradiation et le temps de culture. L'action stimulante exercée sur le temps d'inhibition s'observe bien, notamment dans la partie moyenne des courbes moyennes : fait indiquant que l'influence est très nette quand les valeurs des deux facteurs en cause (durée d'irradiation et de vieillissement) ne sont pas trop éloignées de leurs moyennes. Si l'on se limite ainsi aux régions moyennes des abaques, on constate que les points utilisés sont très sûrs : procédant chacun d'une dizaine de mesures (avec une marge de variabilité de 0,5 à 1 mn de part et d'autre), ils sont statistiquement bien distincts; les éléments de courbes qui les unissent sont ascendants (donc augmentation du temps d'inhibition en fonction du temps d'irradiation); les courbes des plantes plus vieillies sont au-dessus des courbes des plantes moins vieillies (donc influence positive du vieillissement).

On conclura que le vieillissement de la plante dans des conditions défavorables (traitement certainement nuisible puisqu'il conduit la plante à la mort en trois mois) a pour premier effet d'exalter la sensibilité cellulaire aux ultrasons.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1955, p. 1061.

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Titrage potentiométrique des anthocyannes du raisin*. Note de MM. **Jean Ribéreau-Gayon** et **Jean Gardrat**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les anthocyannes du raisin en solution tartrique, à pH 3 et à l'abri de l'oxygène, sont réduites, à une cadence déterminée, par une solution titrée de chlorure de titane; on note le potentiel d'oxydo-réduction avant chaque nouvelle affusion du réactif. Dans un deuxième temps, on introduit dans la solution initiale une quantité de chlorure de titane, calculée d'après le résultat de la première expérience, telle qu'elle amène le potentiel aux environs de zéro; on oxyde alors, à une cadence déterminée, par une solution de dichlorophénolindophénol; on note le potentiel avant chaque nouvelle affusion. On dresse donc pour chaque solution à étudier, avec un grand nombre de points, deux courbes de titrage donnant les variations du potentiel en fonction de la quantité de réactif ajouté.

Si l'on met en œuvre ces techniques sur une macération alcoolique et acide de pellicules de raisins rouges, riches en polyphénols (tanins et anthocyannes), on constate que ces substances réagissent au chlorure de titane et commencent à être réduites à des potentiels relativement élevés,

qui sont de l'ordre des potentiels atteints par les vins normalement aérés au cours de leur conservation, soit 0,3 à 0,4 v. De même ces polyphénols, préalablement réduits, réagissent au dichlorophénolindophénol et commencent à être oxydés à des potentiels relativement bas, qui sont de l'ordre des potentiels atteints par les vins conservés complètement à l'abri de l'air, soit 0 à 0,1 v.

On peut donc prévoir que les oscillations normales des conditions d'aération d'un vin au cours de sa conservation et de ses traitements, et par conséquent les oscillations normales de son potentiel d'oxydo-réduction, entraînent aussitôt des modifications chimiques dans la structure des polyphénols. Ces corps s'oxydent ou se réduisent aussitôt par le seul jeu des variations normales de potentiel, voire même commandent ces variations. A ces modifications doivent correspondre des variations de propriétés et sans doute de goût.

Les courbes de titrage en réduction des macérations de pellicules de raisins rouges présentent un palier très net à 0,26 v à pH 3. Les courbes de titrage par le dichlorophénolindophénol présentent ce même palier, au même niveau, à la condition d'opérer en présence de bleu de méthylène. Si non le palier est à un niveau inférieur ou mal défini. Les substances présentes dans ces macérations se comporteraient comme des substances faiblement électroactives; elles constitueraient bien des systèmes oxydo-réducteurs, mais sans présenter de potentiel normal défini, à moins qu'elles ne se trouvent en présence de substances fortement électroactives, comme un colorant d'oxydo-réduction, qui catalysent la transformation redox du premier système.

Par contre, l'œnoside en solution pure constitue, même en l'absence de catalyseur, un véritable système oxydo-réducteur réversible, dont le potentiel normal se trouve voisin de celui du bleu de méthylène, soit environ 0,3 v à pH 2,5. C'est une notion qui nous semble nouvelle et importante.

La considération de ces faits doit éclairer l'étude des systèmes oxydo-réducteurs de J. Geloso ([1]) et des « oxydants intermédiaires » de J. Ribéreau-Gayon ([2]), de leur nature et de leur fonctionnement. Intervenant dans des réactions de transfert d'hydrogène, les anthocyannes sont intéressantes par leurs modifications mêmes et par les modifications qu'entraînent pour d'autres constituants du vin, ces transferts d'hydrogène.

Les mêmes courbes relatives à des vins entiers ne présentent pas de paliers distincts [l'œnoside étant d'ailleurs transformé par condensation ([3])], mais elles diffèrent selon les types de vin et les traitements subis. On peut déterminer pour un vin un pouvoir oxydant total ou un pouvoir réducteur total entre deux potentiels et la considération des courbes doit permettre de choisir correctement ces potentiels. On peut

ainsi envisager un dosage d'une somme de corps, particulièrement en opérant en présence de bleu de méthylène. D'autre part, ces courbes permettent de constater l'absence, dans le vin, de substances telles que l'acide ascorbique, du moins en quantité notable.

(1) *Ann. Brass. et Distill.*, 29, 1931, p. 177, 193, 257 et 273.
(2) *Oxydations et réductions dans les vins*, *Thèse*, Bordeaux, 1931 et Delmas, Bordeaux, 1933.
(3) L. Genevois et J. Ribéreau-Gayon, *Le Vin*, Hermann, Paris, 1947.

BIOLOGIE. — *Particularités histologiques en relation avec la formation de cristaux mercuriels, au cours de certaines fixations, dans le tissu nerveux.* Note (*) de M. **Raymond Seite**, transmise par M. Robert Courrier.

Lors d'une étude sur les élaborations neuronales du cervelet des Mammifères (1), nous avons brièvement signalé, à titre préliminaire, certains faits d'observation qui font l'objet de cette Communication.

Dans la couche moléculaire du cervelet, l'on peut voir des images aranéiformes, cyanophiles (bleu d'aniline utilisé selon une méthode personnelle dérivée de celle de Mallory), de taille variable, constituées par des agrégats de très fines granulations. Leur situation est également variable et échappe à une description très précise : elles sont visibles dans le neuropile, au contact ou à cheval sur les prolongements dendritiques des cellules de Purkinje, au contact ou au pourtour des capillaires. Elles sont également colorables par l'hématoxyline chromique de Gomori (utilisée sans mordançage préalable), par le bleu de toluidine, le bleu de méthyle et l'hématoxyline ferrique.

D'autres images, tout aussi inhabituelles, de taille et d'aspect différents, mais apparaissant dans les mêmes conditions que les précédentes, sont visibles dans la couche des grains, dans la substance blanche du cervelet et dans de nombreuses autres portions du système nerveux central, sans qu'il nous soit possible pour l'instant de mieux préciser leur topographie.

L'un des caractères distinctifs de ces formations est représenté par les conditions techniques précises dans lesquelles elles se voient :

1° Les fixateurs contenant du sublimé, et essentiellement le fixateur de Helly, nous ont paru longtemps seuls capables de les faire apparaître.

Plusieurs remarques sont à faire :

a. Comme on le sait, avant tout traitement par le lugol ou l'alcool iodé, les coupes provenant de tissus fixés au Helly contiennent de très nombreux précipités cristallins de mercure. Les solutions iodées font disparaître ces précipités et permettent de pratiquer des colorations.

Or, nous avons pu prouver qu'à chaque image cyanophile aranéiforme, correspond sur la coupe non traitée par le lugol un précipité métallique situé exactement au même endroit. L'inverse n'est pas vrai, autrement dit il n'est pas possible de déceler des images cyanophiles sous-jacentes à tous les précipités mercuriels présents sur une coupe non iodée.

b. Sur une coupe parasagittale d'un encéphale de Mammifère ou de Poisson (observations inédites de A. Stahl) fixé au Helly, des précipités mercuriels sont visibles sur la totalité de la coupe (avant traitement par l'iode), y compris au niveau de la neurohypophyse et du lobe pituitaire. Après lugol et coloration, des images aranéiformes sont visibles dans la neurohypophyse, dans de nombreux territoires encéphaliques, mais jamais dans le lobe pituitaire.

c. Après traitement par le lugol la réaction histochimique de Lombardo ne révèle pas de mercure dans ces formations, alors qu'elles restent parfaitement décelables par des méthodes banales.

2° Après fixation d'un cervelet de Chien par le formol à 10 %, nous n'avons évidemment pas observé d'images semblables. Mais la surfixation par le Helly d'un fragment de ce cervelet, préalablement fixé au formol, nous a permis de faire apparaître les mêmes images.

3° Enfin sur des préparations de cervelet traitées par une méthode neurofibrillaire de Cajal (fixation à l'alcool-hydrate de chloral, imprégnation au nitrate d'argent et réduction), où à aucun moment n'intervient un sel de mercure, nous avons relevé des images brunâtres, constituées par de fines granulations, absolument superposables aux images aranéiformes dont nous avons parlé. Ces aspects ne semblent pas avoir retenu jusqu'ici l'attention des auteurs.

L'ensemble des faits que nous rapportons nous a incité à signaler d'ores et déjà l'existence de ces aspects inhabituels, qu'il est frappant de ne rencontrer que dans le tissu nerveux, à la faveur de conditions techniques précises (mais non limitées par l'emploi des fixateurs contenant du sublimé), et qui ne paraissent pas être de simples artefacts comme nous avons été d'abord tenté de le penser.

Des recherches en cours permettront peut-être de savoir s'il est possible de leur attribuer une signification déterminée.

(*) Séance du 27 août 1956.

(1) A paraître.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1956

(*suite*).

A Ciba Foundation symposium on Extrasensory perception. Editors WOLSTENHOLME and ELAINE C. P. MILAR. With 3 illustrations. London, J. and A. Churchill, 1956; 1 vol. 21 cm.

Ciba Foundation Colloquia on Endocrinology. Vol. IX. *Internal Secretions of the Pancreas.* Editors WOLSTENHOLME and CECILIA M. O' CONNOR. With 100 illustrations. London, J. and A. Churchill, 1956; 1 vol. 21 cm.

Ciba Foundation Colloquia on Ageing. Vol. II. *Ageing in transient tissues.* Editors WOLSTENHOLME and ELAINE C. P. MILLAR. With 96 illustrations. London, J. and A. Churchill, 1956; 1 vol. 21 cm.

A Ciba Foundation Symposium. Porphyrin biosynthesis and metabolism. Editors WOLSTENHOLME and ÉLAINE C. P. MILAR. With 70 illustrations. London, J. and A. Churchill, 1955; 1 vol. 21 cm.

Ciba Foundation Symposium jointly with the physiological Society and the British pharmacological Society on Histamine in honour of Sir Henry Dale. Editors WOLSTENHOLME and CECILIA M. O' CONNOR. Whith 133 illustrations. London, J. and A. Churchill, 1956; 1 vol. 21 cm.

Études sur le Gallium en vue de son extraction au cours de la fabrication de l'alumine, par PIERRE DE LA BRETÈQUE. Lausanne, 1955; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. Louis Hackspill).

Einar (Haimon Harald) Löfstedt. Nachrub von KARL MRAS, in *Sonderabdruck aus dem Almanach der Österreichischen Akademie der Wissenschaften,* 105. Jahrgang, 1955; 1 fasc. 19 cm.

(*à suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 SEPTEMBRE 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le Président annonce le décès, survenu le 2 septembre 1956, à Lyon, de M. **Léon Bérard**, Correspondant pour la Section de Médecine et Chirurgie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances par M. Louis Bazy.

M. **Roger Heim** signale la présence de MM. William Robbins, Directeur du Jardin botanique de New-York et Jacques Rousseau, Directeur du Jardin botanique de Montréal. M. le Président leur souhaite la bienvenue ainsi qu'à M. Adrien Pouliot, Doyen de la Faculté des Sciences de Québec, également présent et les invite à prendre part à la séance.

MÉCANIQUE. — *L'équilibre des voiles minces hyperstatiques. Le cas des voiles cylindriques.* Note (*) de M. **Gustavo Colonnetti**.

Dans le cas particulier des voiles cylindriques, dont la solution est d'ailleurs bien connue [1], les lignes de courbure coïncident avec les génératrices et les sections droites.

Des deux axes rectangulaires situés dans le plan tangent en un point quelconque M de la surface moyenne, l'un Mx coïncidera donc avec la génératrice, l'autre My avec la tangente à la section droite.

Les courbures géodésiques sont identiquement nulles ; quant aux courbures normales, l'une est nulle, l'autre égale à la courbure de la section droite.

Dans ces conditions les équations indéfinies de l'équilibre deviennent [2]

$$\frac{\partial \mathcal{N}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial s} = \mathrm{X},$$

$$\frac{\partial \mathcal{N}_y}{\partial s} + \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial x} = \mathrm{Y},$$

$$\mathcal{N}_y = \mathcal{R}_y \mathrm{Z},$$

$\mathcal{N}_x$ et $\mathcal{T}$ étant les composantes suivant x et y de la tension qui s'exerce sur un élément de la section droite, $\mathcal{T}$ et $\mathcal{N}_y$ les composantes suivant les mêmes directions de la tension qui s'exerce sur un élément de génératrice.

En vertu de la troisième équation nous connaissons $\mathcal{N}_y$; la seconde nous donne $\mathcal{T}$ et la première $\mathcal{N}_x$, à moins de deux fonctions dépendant des conditions aux limites.

L'indétermination statique représentée par ces fonctions peut être résolue d'une manière absolument générale par l'équation

$$\int_S [(\varepsilon_x + \bar{\varepsilon}_x)\,\delta\sigma_x + (\varepsilon_y + \bar{\varepsilon}_y)\,\delta\sigma_y + (\gamma_{xy} + \bar{\gamma}_{xy})\,\delta\tau_{xy}]\,e\,dS = 0.$$

Dans le cas dont nous nous occupons ici, si toutes les forces appliquées à la surface sont nulles ($X = Y = Z = 0$) les équations indéfinies de l'équilibre admettent une infinité de solutions du type :

$$\mathcal{N}_x = \text{fonction arbitraire de } s,$$
$$\mathcal{N}_y = \mathcal{T} = 0.$$

On peut donc, dans l'équation générale écrite ci-dessus, assumer comme variations des tensions (en équilibre indépendamment de l'intervention des forces extérieures) une $\delta\sigma_x$ constante sur chaque génératrice — et d'ailleurs variable d'une génératrice à l'autre — et des $\delta\sigma_y$, $\delta\tau_{xy}$ identiquement nulles.

Après quoi l'équation qu'on obtient

$$\int_S (\varepsilon_x + \bar{\varepsilon}_x)\,\delta\sigma_x\,e\,dS = 0,$$

sera évidemment satisfaite toutes les fois qu'on aura, pour chaque génératrice,

$$\int_x (\varepsilon_x + \bar{\varepsilon}_x)\,e\,dx = 0,$$

où les

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}\left(\sigma_x - \frac{\sigma_y}{m}\right) = \frac{1}{Ee}\left(\mathcal{N}_x - \frac{\mathcal{N}_y}{m}\right)$$

représentent les déformations élastiques des génératrices, tandis que les $\bar{\varepsilon}_x$ représentent les déformations non élastiques qui les accompagnent, quelle que soit leur origine (thermique, plastique ou déplacement des liaisons).

Pour préciser, voici un exemple : un tube à section circulaire de rayon $\mathcal{R}$ et de longueur l, disposé horizontalement et encastré aux extrémités, est rempli d'un liquide de densité ω. Soit p_0 la pression du liquide au niveau de l'axe du tube.

Si au lieu de la coordonnée curviligne s on prend pour variable l'angle $\varphi = s/\mathcal{R}$ que Oz fait avec la verticale, les équations indéfinies de l'équilibre

deviennent [3]

$$\frac{\partial \mathcal{N}_x}{\partial x} + \frac{1}{\mathcal{R}}\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \varphi} = 0,$$

$$\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial x} + \frac{1}{\mathcal{R}}\frac{\partial \mathcal{N}_y}{\partial \varphi} = 0,$$

$$\mathcal{N}_y = -p_0\mathcal{R} + \omega\mathcal{R}^2\cos\varphi.$$

De la seconde on déduit

$$\mathcal{T} = \omega\mathcal{R}x\sin\varphi + F(\varphi),$$

et de la première

$$\mathcal{N}_x = -\omega\frac{x^2}{2}\cos\varphi - \frac{x}{\mathcal{R}}\frac{\partial F}{\partial \varphi} + G(\varphi).$$

Si le système est symétrique par rapport à la section médiane ($x = l/2$) du tube, toute tension $\mathcal{T}$ doit s'annuler dans cette section. On en déduit

$$F(\varphi) = -\omega\frac{\mathcal{R}l}{2}\sin\varphi$$

et

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi} = -\omega\frac{\mathcal{R}l}{2}\cos\varphi,$$

et pourtant

$$\mathcal{T} = -\omega\mathcal{R}\left(\frac{l}{2} - x\right)\sin\varphi$$

et

$$\mathcal{N}_x = \omega x\frac{l-x}{2}\cos\varphi + G(\varphi).$$

L'équation

$$\int_0^l (\varepsilon_x + \bar{\varepsilon}_x)\,e\,dx = \frac{1}{E}\int_0^l\left(\mathcal{N}_x - \frac{\mathcal{N}_y}{m}\right)dx + \int_0^l \bar{\varepsilon}_x\,e\,dx = 0$$

peut donc s'écrire

$$\frac{1}{E}\left[\omega\cos\varphi\frac{l^2}{12} + \frac{p_0\mathcal{R}}{m} - \omega\cos\varphi\frac{\mathcal{R}^2}{m} + G(\varphi)\right] + \int_0^l \bar{\varepsilon}_x\,e\,dx = 0,$$

et nous donne la valeur de la fonction

$$G(\varphi) = -\omega\cos\varphi\frac{l^2}{12} - \frac{p_0\mathcal{R}}{m} + \omega\cos\varphi\frac{\mathcal{R}^2}{m} - E\int_0^l \bar{\varepsilon}_x\,e\,dx.$$

On obtient ainsi la solution générale du problème :

$$\mathcal{N}_x = \omega\frac{x(l-x)}{2}\cos\varphi - \frac{p_0\mathcal{R}}{m} + \omega\left(\frac{\mathcal{R}^2}{m} - \frac{l^2}{12}\right)\cos\varphi - E\int_0^l \bar{\varepsilon}_x\,e\,ax,$$

$$\mathcal{T} = -\omega\mathcal{R}\left(\frac{l}{2} - x\right)\sin\varphi,$$

$$\mathcal{N}_y = -p_0\mathcal{R} + \omega\mathcal{R}^2\cos\varphi.$$

En absence de déformations non élastiques — c'est-à-dire pour $\bar{\varepsilon}_x = 0$ — on retombe naturellement sur les formules connues, telles qu'on les obtient en imposant tout simplement l'invariabilité de longueur des génératrices (4).

Mais la voie tout à fait générale que nous venons de suggérer n'a pas seulement l'avantage de présenter dans une même formule les solutions des cas les plus différents d'encastrements partiels ou de déformabilité plastique des matériaux.

L'avantage consiste essentiellement dans le fait qu'on n'a pas besoin de faire recours aux éléments qui caractérisent chaque cas particulier; et il se peut, qu'en la suivant, quelque clarté nous vienne sur des cas qu'on n'arriverait jamais à résoudre avec des raisonnements élémentaires.

(*) Séance du 27 août 1956.

(1) J. COURBON, *Cours de résistance des matériaux*, Dunod, Paris, 1954, p. 717.

(2) J. COURBON, *loc. cit.*

(3) J. COURBON, *loc. cit.*, p. 718.

(4) J. COURBON, *loc. cit.*, p. 719.

DÉSIGNATIONS.

M. **JACQUES HADAMARD** est désigné pour représenter l'Académie avec M. **LÉON MORET** précédemment délégué, à l'inauguration des plaques commémoratives aux noms de DÉODAT GRATET DE DOLOMIEU et de ÉLIE CARTAN, à Dolomieu (Isère), le 16 septembre 1956.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Nicolaus Copernicus. Physician and Humanitarian, a new approach*, by ALEXANDER RYTEL;

2° *Universidad Nacional de Colombia. Anuario de Labores* 1953-1954. Bogota;

3° *Travaux de l'Institut Français d'Études Andines, à Lima.* Tomes I à IV;

4° *Procès-verbaux et Rapports de la Ve Réunion Technique*, tenue à Copenhague du 25 août au 3 septembre 1954;

5° W. A. SMEATON. Analyse de : *A bibliography of the Works of Antoine Laurent Lavoisier*, by DENIS I. DUVEEN and HERBERT S. KLICKSTEIN.

RADIOÉLECTRICITÉ. — *L'intensité du rayon dit de Pedersen.* Note (*) de M. **Karl Rawer**, présentée par M. Jean Cabannes.

A la comparaison de l'intensité du rayon de Pedersen et de celle du rayon normal un effet de compensation se produit, l'absorption jouant en faveur du rayon de Pedersen.

Une liaison radioélectrique ionosphérique correspondant à un seul bond entre deux endroits peut être réalisée par deux rayons à départ différent. Ceci est une particularité de l'optique géométrique d'une couche réfringente dans le cas où les points terminaux de la liaison se trouvent à une distance finie de la couche. Au rayon normal correspond le plus petit angle de départ. Le rayon ayant l'angle plus élevé se trouve pour une grande partie de l'itinéraire à l'intérieur de la couche, assez près de son centre. Il est appelé « rayon de Pedersen ». Au cas où la liaison est effectuée à la limite de la zone de silence les deux rayons deviennent identiques. Ils ont été observés au voisinage de ce cas limite. Si l'on est loin de la zone de silence l'amplitude du rayon de Pedersen suivant une opinion assez généralement admise est nettement inférieure à celle de l'autre rayon. L'atténuation du rayon de Pedersen est due à l'absorption sélective dans la couche réfléchissante d'une part, et à une forte dilution géométrique d'autre part. Cette dernière influence a déjà été calculée par Försterling et Lassen.

Or les observations d'impulsions transmises à distances intercontinentales ont montré que le rayon de Pedersen y joue un rôle plus important qu'on le croyait. Il nous a donc semblé utile de reprendre le problème de son intensité par un calcul théorique.

En vue de l'étude du problème de l'occultation nous avions effectué des calculs numériques pour le cas de deux couches paraboliques, E et F, tenant compte de l'optique géométrique, de l'absorption sélective dans la couche E et de l'absorption non sélective dans la couche D. On sait que l'absorption sélective en F est très faible, elle peut être négligée de jour. Notre calcul distingue les angles de départ, on obtient donc le rayon normal aussi bien que celui de Pedersen. L'atténuation comprend trois termes, à savoir le décrément géométrique, δ_1; celui de l'absorption non sélective dans la couche D, δ_2, et enfin celui de l'absorption sélective dans la couche E, δ_3. Pour un certain modèle (fréquence critique de la couche E, 3 MHz; fréquence critique de F, 4,5 MH^2; constante caractérisant l'absorption dans la couche D, 400 dB/MHz^2; nombre de chocs au centre de la couche E, ν_0; demi-épaisseur de cette dernière, Y; $Y\nu_0/c \cong 0{,}3$), les résultats sont donnés en fonction de la fréquence supposant une distance de 2 000 km (MUF : 11 MHz).

TABLEAU.

		Fréquence (MHz)	7,38.	7,64.	8,16.	8,82.	9,3.	9,97.	10,6.	10,95.
Rayon normal (dB)	δ_1		87	83	79	73	71	67	64	62
	δ_2		14	14	13	12	12	11	10	9
	δ_3		10	8	7	5	4	3	3	2
Rayon de Pedersen (dB)	δ_1		94	91	87	82	80	75	72	65
	δ_2		11	10	10	9	9	9	9	9
	δ_3		2	2	2	2	2	2	2	2
Normal δ total (dB)			111	105	99	90	87	81	77	73
Pedersen δ total (dB)			107	103	99	93	91	86	83	76

On remarque aussitôt que le décrément géométrique est, en effet, nettement plus grand pour le rayon de Pedersen. Pourtant la différence entre les deux rayons, devient bientôt constante, environ 10 dB. Par contre, les deux décréments d'absorption, δ_3 et δ_2, sont moins grands dans le cas du rayon de Pedersen à cause de son angle plus élevé. Or, si la fréquence diminue pour le rayon normal, l'angle diminue et nous nous rapprochons de plus en plus du maximum de l'absorption sélective. De ce fait l'intensité du rayon de Pedersen peut même devenir supérieure à celle du rayon normal (par exemple pour $f \leq 8{,}2$ MHz). La différence provoquée par le décrément géométrique peut donc être largement compensée par l'influence de l'absorption sélective.

L'exemple que nous avons choisi est un cas extrême; avec une fréquence critique plus élevée de la couche F, l'effet de compensation était moins net. Il semble pourtant que cet effet peut expliquer l'intensité relativement remarquable qui a été observée pour le rayon de Pedersen.

(*) Séance du 13 août 1956.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *De l'influence du proche infrarouge aux basses températures sur les propriétés des photopiles au sélénium.* Note (*) de M. **Georges Blet**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons constaté que de nombreuses propriétés des photopiles au sélénium sont modifiées considérablement par l'envoi sur la photopile d'une quantité très faible d'énergie du proche infrarouge. Tous ces phénomènes peuvent être représentés par une courbe unique, ce qui en augmente l'intérêt. (Pour les mesures aux basses températures, la photopile est réchauffée à 300° K puis refroidie entre chaque mesure.)

a. Lorsqu'on refroidit progressivement une photopile au sélénium, la sensibilité (mesurée avec une énergie très faible) diminue, plus ou moins vite

selon la longueur d'onde de la lumière incidente, en faisant apparaître plusieurs maxima secondaires. Dès 100° K il n'en subsiste plus qu'un vers 0,72 μ. Sur le graphique les ordonnées représentent la sensibilité σ_1 en ampères par watt incident (à 100° K). Appelons λ_s ce domaine spectral.

b. Cette même photopile étant maintenue à 100°K, sa sensibilité pour toute longueur d'onde λ_0 en dehors de λ_s est pratiquement nulle. Un éclairement même élevé et prolongé par une longueur d'onde hors de λ_s ne modifie pas cet état de chose. Mais un éclairement par une longueur d'onde choisie dans λ_s resensibilise la photopile pour la longueur d'onde λ (que λ soit extérieur ou intérieur à λ_s).

On peut caractériser l'efficacité resensibilisatrice de la longueur d'onde choisie dans λ_s par la valeur de la nouvelle sensibilité obtenue pour λ après un éclairement de durée et de puissance données. Dans le cas présent, nous avions 10 s avec 0,15 μW. Sur le graphique les ordonnées représentent la sensibilité σ_2 après resensibilisation, en ampères par watt.

c. La conductibilité électrique 1/R de la photopile tombe à une valeur très faible lorsqu'on la refroidit : les résistances directe et inverse, voisines l'une de l'autre sous 100 mV, deviennent supérieures à 1 000 MΩ à 100°K. L'éclairement par une longueur d'onde choisie dans λ_s augmente considérablement la conductibilité. En ordonnée est portée la conductance en mégohms^{-1} après éclairement de 10 s avec 2 μW.

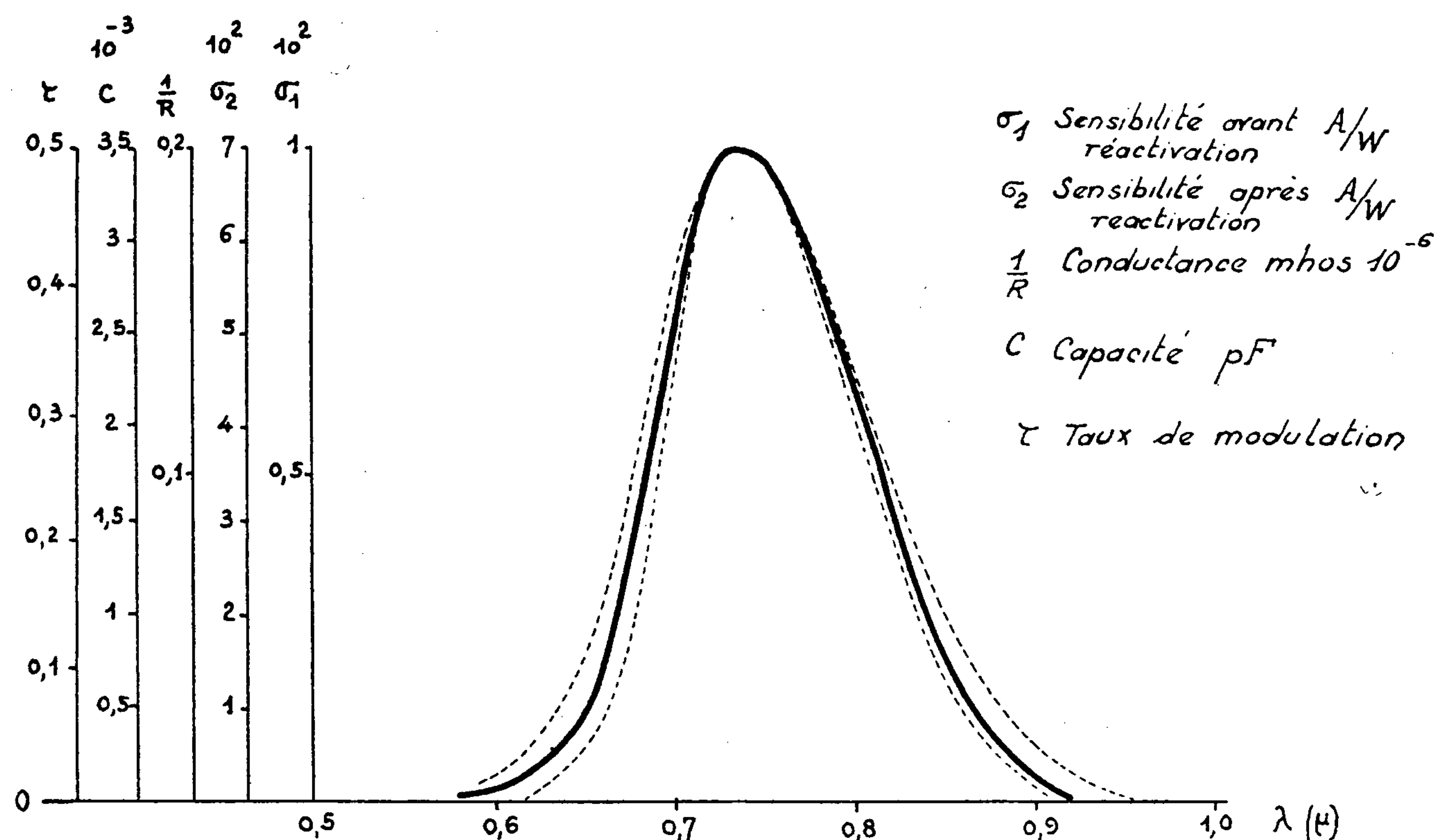
d. La capacité électrique C de la photopile diminue lorsque celle-ci est refroidie. L'éclairement par une longueur d'onde choisie dans λ_s provoque une augmentation de la capacité. En ordonnée nous avons porté la nouvelle valeur de C en picofarads après 10 s d'éclairement sous 2 μW à 100°K.

e. Si la photopile reçoit un éclairement modulé sinusoïdal, on recueille aux bornes d'une résistance de charge une tension sinusoïdale superposée à une composante continue. On peut mesurer le taux de modulation de cette tension de sortie. A 300° K, à la fréquence de 333 Hz, sur une résistance de charge de 3 000 Ω, le taux de modulation est de 87 % et indépendant de la longueur d'onde. Le refroidissement de la photopile produit une diminution de ce taux de modulation pour toutes les longueurs d'onde. Mais il diminue moins vite dans le domaine λ_s. Vers 175° K le taux de modulation est tombé à zéro pour toute longueur d'onde extérieure à λ_s : la tension de sortie n'a plus de composante périodique. Par contre, à l'intérieur de λ_s le taux τ de modulation conserve une valeur notable dont la valeur est portée en ordonnée sur le graphique.

σ_2, 1/R, C et τ pouvant être représentés par la même courbe que la sensibilité σ_1, les phénomènes correspondants doivent être rattachés à une même cause. A part une lente dérive, σ_2, 1/R et C conservent les mêmes valeurs après suppression de la sensibilisation.

Pour essayer d'expliquer certains phénomènes d'inertie à constante de temps élevée dans les photopiles au sélénium, nous avons proposé une théorie du

piégeage ([1]). Selon celle-ci, la densité d'électrons libres dans le semiconducteur dans des conditions données serait la résultante de deux phénomènes : capture d'électrons libres par des pièges et restitution d'électrons libres par ces mêmes pièges une fois occupés. On a donc un équilibre dépendant entre autres



des probabilités de capture et de restitution et de la densité initiale d'électrons libres. Le développement mathématique de cette théorie donne une explication satisfaisante de divers phénomènes : effet Hamaker-Beezold normal et balistique, influence de la longueur d'onde et de l'éclairement dans les manifestations de ces effets, phénomènes d'inertie aux éclairements élevés, réponse à un signal modulé à la température ordinaire et aux basses températures.

Il nous a semblé que cette théorie pouvait expliquer les phénomènes décrits ci-dessus, en la développant comme suit. Le refroidissement de la cellule a pour conséquence une diminution du nombre d'électrons libres (constatée par une diminution de la conductivité) : les pièges (niveaux accepteurs) se remplissent progressivement. L'arrivée de photons ayant une énergie convenable provoque le vidage de ces pièges (on peut même avec un éclairement assez intense en vider plus qu'il n'y en a de vides à la température ordinaire). Mais à ces basses températures la probabilité de capture est très faible et cet équilibre métastable peut se maintenir très longtemps (des jours avec une lente régression).

(*) Séance du 27 août 1956.

([1]) G. Blet, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 95; *J. Phys. et Rad.*, **17**, 1956, p. 430; G. Blet et A. Ritti, *Rev. d'Opt.*, **35**, 1956, p. 193.

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'état hautement associé de l'histamine.*
Note (*) de M[lle] **SIMONE HATEM**, présentée par M. Christian Champy.

Nous avons établi précédemment que l'histamine donnait avec différents sels d'argent des complexes formant des agrégats moléculaires, et nous avons cru voir l'origine de telles formations dans l'état hautement associé de l'histamine.

Nous apportons aujourd'hui une étude de la viscosité et du spectre de l'histamine où ce caractère est saillant.

L'histamine est déplacée du dichlorhydrate par une quantité équivalente de soude suffisamment diluée et le chlorure de sodium formé est précipité en milieu alcoolique suivant une méthode connue. Seuls quelques détails de purification ont fait l'objet d'une mise au point que nous décrirons ultérieurement. La température ne s'élève pas au-dessus de 60°, les opérations étant faites sous vide. On obtient une huile légèrement jaune, parfaitement transparente, où la recherche du chlore par une microméthode montre l'absence de traces de cet élément et où celle de l'azote donne un nombre satisfaisant. L'altérabilité immédiate de l'histamine au contact de l'air rend son étude délicate. L'air doit être préalablement débarrassé de son gaz carbonique et de sa vapeur d'eau. On ne peut pour autant être assuré de l'état parfaitement anhydre de l'histamine où des traces très faibles d'eau peuvent être retenues. L'histamine cristallise par amorçage ou reste à l'état surfondu.

Nous avons fait, sur le plan de la viscosité du liquide l'étude suivante :

1° A température constante, 20°, observation de la fluidité des différents systèmes eau-histamine, les concentrations allant de 0 à 100 %.

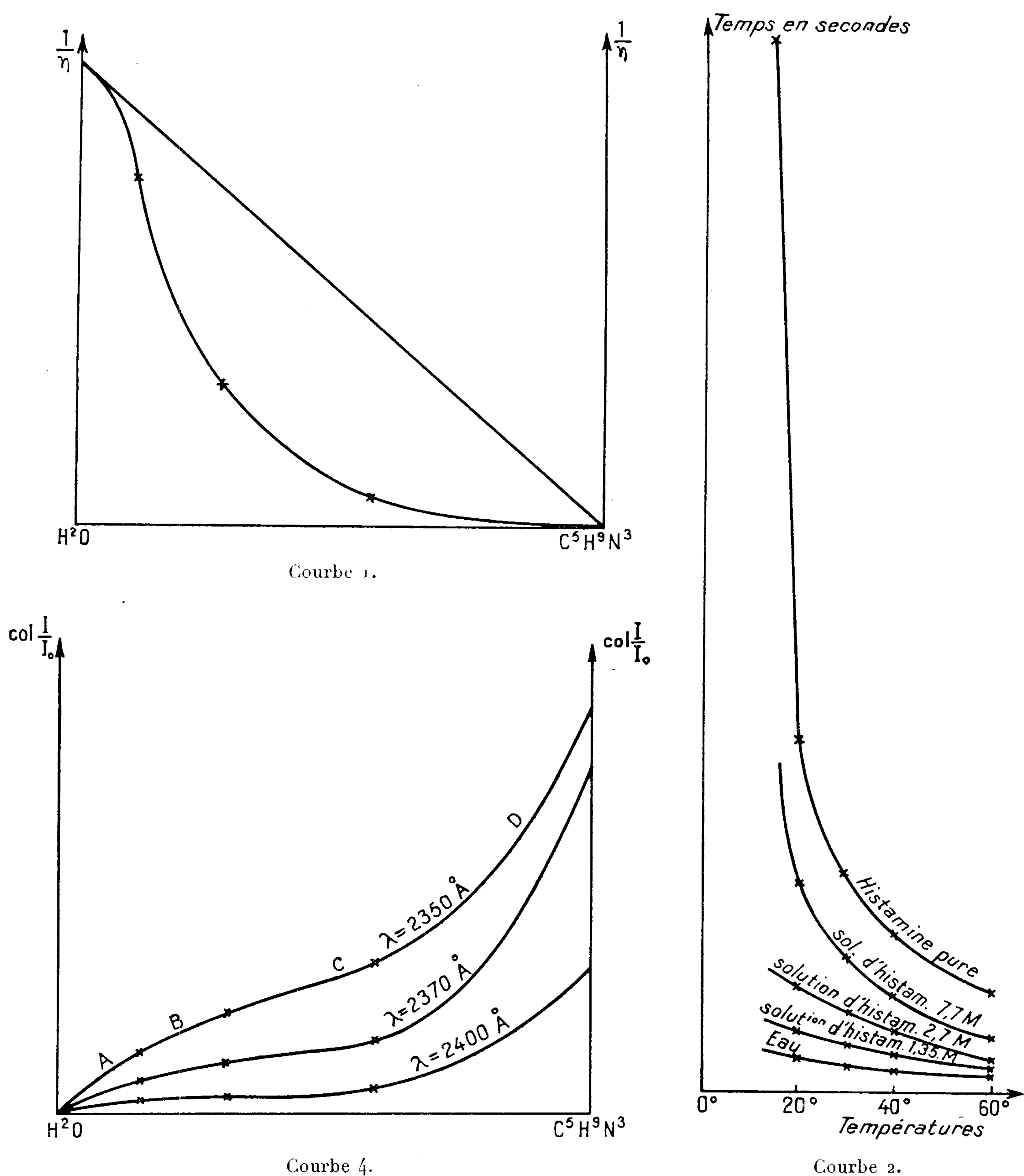
La densité a été obtenue en projetant une goutte d'histamine dans des milieux liquides de densités différentes. L'éther éthylique et le chloroforme, l'un et l'autre non miscibles à l'histamine à la température de l'expérience et parfaitement miscibles entre eux, ont été mélangés dans des proportions différentes. Pour le mélange de densité $d = 1,1933$ la gouttelette d'histamine se perd au sein de l'espace liquide. Pour les autres mélanges, elle remonte à la surface ou bien tombe au fond du vase.

La valeur de la viscosité de l'histamine trouvé à cette même température est environ $= 2\,361$ centi poises. La courbe de la fluidité tracée en fonction des concentrations est particulièrement éloquente (*courbe* 1).

2° A températures variables, mesure du temps d'écoulement de l'histamine, de ses solutions aqueuses et de l'eau. La famille des *courbes* 2 retrace ce temps d'écoulement en fonction de la température. On observe pour les courbes relatives à l'histamine et à ses solutions aqueuses une décroissance considérablement plus élevée que pour celle de l'eau. Or du fait de l'état associé de l'eau sa courbe est déjà très anormalement inclinée.

Il est bien évident que l'étude des différents milieux n'a pu être faite avec le même appareil.

L'examen spectral n'est pas moins intéressant.

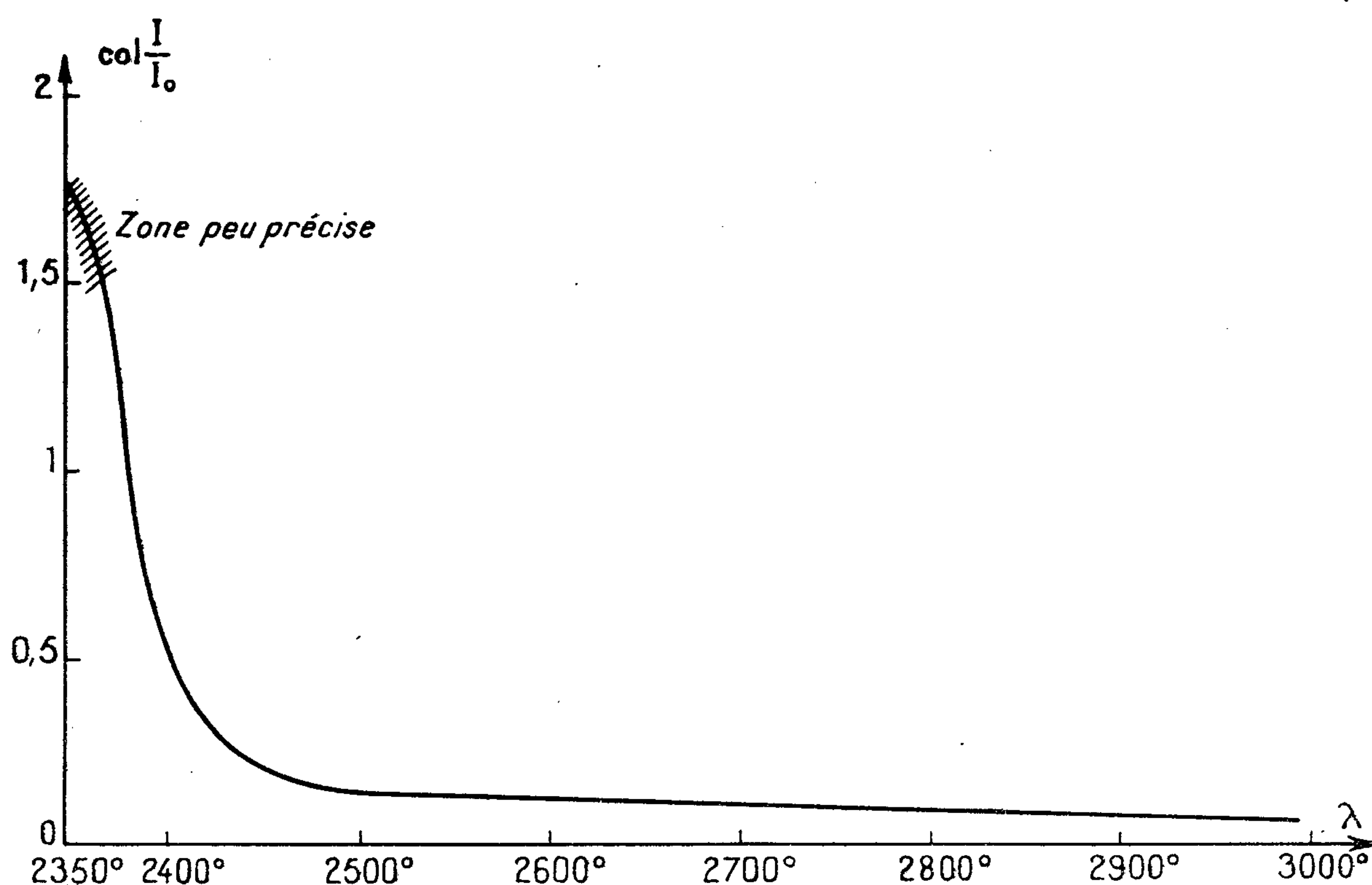


Courbe 1. — Courbe donnant la fluidité $\frac{1}{\eta}$ des mélanges eau-histamine 20°.

Courbes 2. — Courbes donnant la variation du temps d'écoulement en fonction de la température. Courbes de l'histamine de ses solutions aqueuses et de l'eau.

Courbes 4. — Courbes donnant la densité optique col $\frac{I}{I_0}$ des mélanges eau-histamine.

L'histamine est très absorbante dans l'ultraviolet. La courbe 3 reproduit sa densité optique col I/I_0 en fonction de la longueur d'onde prise sous une épaisseur de 0,01 mm au spectrophotomètre électronique de Jobin et Yvon.



Courbe 3. — Densité optique col $\frac{I}{I_0}$ de l'histamine pure prise sous une épaisseur $e = 0,01$ mm.

Les solutions aqueuses où l'absence totale de trouble est vérifiée au diffuso-absorptiomètre de Dognon et dont le titre est contrôlé par un microdosage, présentent un écart à la loi de Beer (*courbes* 4). Il semble que l'association des molécules d'histamine entre elles se manifeste lorsque les solutions sont concentrées (*branche CDE*), tandis que les solutions diluées laissent apparaître l'association de l'histamine avec l'eau (*branche ABC*).

Nous avons étendu l'étude aux solutions dans les alcools méthylique, éthylique et propylique et observé le même phénomène beaucoup plus accusé dans le propanol. Les solutions alcooliques sont de plus le siège d'une autre particularité dont l'analyse se poursuit sous un angle différent.

Nous avons tenté de deutérer l'histamine et observé qu'après un séjour d'une demi-heure dans D_2O suivi de l'évaporation sous vide, le spectre infrarouge de l'histamine n'accusait aucune modification, même la plus faible.

Il semble donc bien résulter de cet ensemble de choses, que l'histamine est très hautement associée par liaison hydrogène.

(*) Séance du 27 août 1956.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les flammes froides du méthane.* Note de M. **Marcel Vanpée**, transmise par M. Paul Pascal.

Étude des domaines de flammes froides simples et doubles du mélange $2CH_4 + O_2$ en fonction de la pression et de la température.

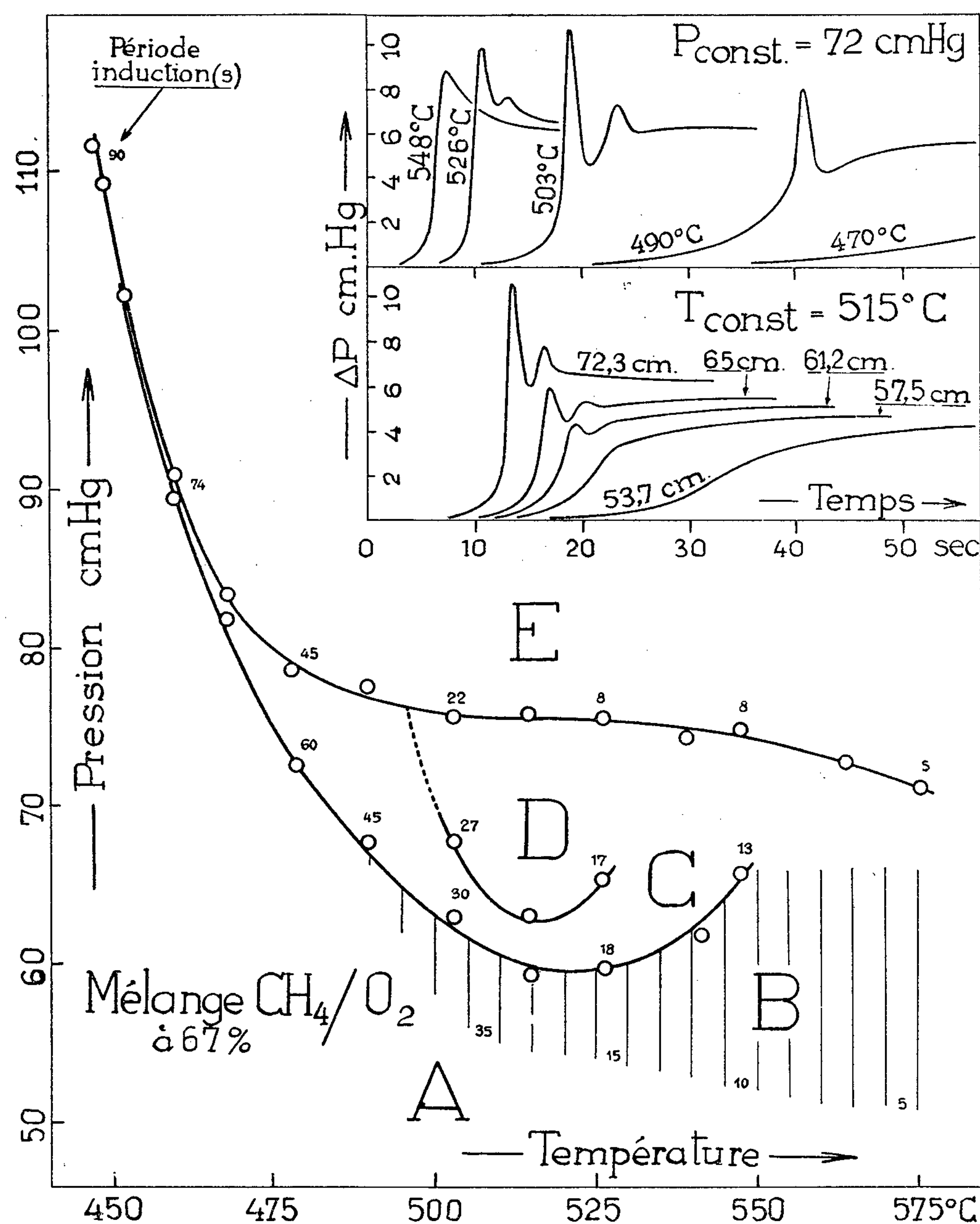
Aux températures voisines de 500° C et sous la pression atmosphérique la combustion des mélanges de méthane et d'oxygène donne lieu, dans certaines conditions, à des oscillations dans la courbe des variations de pression en fonction du temps ([1]). Nous avons déjà signalé que pendant l'oscillation on observe une lueur bleue ([2]). Ceci nous a conduit à classer ce phénomène dans la catégorie des flammes froides ([3]) bien que la température à laquelle il se produise soit, dans cette conception, anormalement élevée. Poursuivant nos études antérieures nous avons, sur la suggestion de M. Paul Laffitte, déterminé le domaine d'existence de ces flammes froides exceptionnelles pour le mélange $2CH_4 + O_2$.

La chambre de réaction est un cylindre en verre pyrex de 15 cm de longueur et de 4,4 cm de diamètre intérieur. Avant usage, elle est traitée à l'acide nitrique concentré puis rincée plusieurs fois à l'eau distillée. Le mélange gazeux étudié a la composition suivante : CH_4 : 67,18 %; O_2 : 32,73 %; N_2 : 0,06 %; CO_2 : 0,01 %; C_xH_y : 0,01 %.

Nos résultats expérimentaux sont représentés par le diagramme ci-contre, sur lequel on distingue les diverses zones suivantes : A. Une zone de combustion lente non lumineuse; B. Une zone de luminescence; C et D. Les zones d'existence des flammes froides simples (C) ou doubles (D); E. Une zone d'inflammation en deux stades.

Les limites inférieures des zones C et D sont déterminées sur la base des enregistrements de pression en fonction du temps. On voit sur le diagramme les enregistrements relatifs à diverses combustions situées les premières sur l'isobare de 72 cm Hg, les secondes sur l'isotherme de 515° C. Les flammes froides correspondent aux oscillations et nous considérons comme telle toute ondulation qui donne lieu à un maximum. Nous admettons donc qu'il y a autant de flammes froides que de maxima, leur nombre pouvant s'élever à deux dans les conditions expérimentales où nous avons opéré. Les flammes sont d'autant plus nettes que la température est plus basse et la pression plus élevée. Par exemple à la température de 478° C et à la pression de 75 cm Hg, on distingue très bien les phénomènes de propagation de la flamme dans le réacteur. Aux températures plus élevées (500° C), lorsque l'on pénètre dans la zone des luminescences, on n'observe plus qu'un accroissement de luminosité pendant l'oscillation de pression et, aux températures supérieures à 550° C, les enregistrements eux-mêmes

ne permettent plus de définir les flammes, car la réaction devient alors si rapide que l'effet thermique de combustion lente se superpose à celui des flammes froides.



La limite inférieure de la zone des luminescences a été déterminée par observation visuelle. Les luminescences sont facilement visibles et une accoutumance de 3 à 4 mn à l'obscurité suffit pour les percevoir. La durée des luminescences coïncide sensiblement avec la durée totale de la combustion lente.

La zone d'inflammation en deux stades n'a été explorée qu'au voisinage de sa limite, laquelle est également déterminée par observation visuelle. Dans cette région les inflammations sont peu violentes et les flammes de second stade ne remplissent pas toujours tout le réacteur. Ces dernières sont jaunes et brillantes.

Le domaine d'existence des flammes froides est comme on voit situé entre les températures de 450 et 550° C. C'est dans ce même intervalle de température que l'on observe précisément des phénomènes de luminescence ([4]) dans l'oxydation du formaldéhyde, corps qui comme on sait est un produit intermédiaire de la combustion du méthane. Ce rapprochement suggère l'hypothèse que les flammes froides du méthane seraient dues en définitive à la décomposition des mêmes substances peroxydiques que celles intervenant dans la combustion du formaldéhyde.

([1]) M. Vanpée, *Ann. Min. Belg.*, 47, 1947-1948, p. 1953.
([2]) M. Vanpée et F. Grard, *5th Symposium on Combustion*, Pittsburg, 1955, p. 484.
([3]) M. Vanpée et F. Grard, *Fuel*, 36, 1955, p. 433.
([4]) M. Vanpée, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 951; 242, 1956, p. 373.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Ionisation de l'hydrogène dissous dans les métaux.*

Note (*) de M. **Albert Hérold**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'hydrogène dissous dans des fils de fer ou de palladium parcourus par un courant continu se déplace dans le sens du courant : il est donc ionisé, au moins en partie. L'appareillage mis au point doit permettre une étude quantitative du phénomène dans un large intervalle de température et de pression.

Le mécanisme de la diffusion de l'hydrogène à travers les métaux, découverte par Sainte-Claire Deville et Troost en 1863 ([1]), n'est pas entièrement éclairci. Il implique une dissociation de la molécule d'hydrogène, trop volumineuse, en atomes. Mais, pour expliquer que l'hydrogène soit le seul gaz à pouvoir traverser de nombreux métaux, il nous semble logique d'admettre une dissociation au moins partielle de ses atomes en électrons et en protons auxquels leur rayon, très inférieur à celui des autres atomes ou ions, donnerait une mobilité exceptionnelle. Bien que souvent admise, cette ionisation n'a pas, à notre connaissance, été prouvée de façon décisive.

Coehn a bien montré dans un ensemble de travaux peu connus ([2]) la possibilité de faire migrer l'hydrogène le long de fils de palladium par passage du courant électrique. Mais les conditions même de ses mesures, en particulier le fait d'opérer sur des fils de palladium chargés d'hydrogène par électrolyse, en limitent beaucoup la portée.

Nous avons jugé utile d'effectuer de nouvelles mesures à l'aide d'une méthode plus sûre que celle de Coehn, et qui doit permettre une étude beaucoup plus générale des phénomènes. L'appareil est représenté sur la figure ci-contre.

La partie centrale du tube capillaire AA′ en pyrex est placée dans un four muni d'un régulateur de température. Ses extrémités peuvent être

reliées à une pompe à diffusion ou à un réservoir d'hydrogène par l'intermédiaire des tubes capillaires ABCDE et A'B'C'D'E' dont les portions BC et B'C' sont calibrées. Le fil à étudier *aa'* est libre en son milieu *bb'*. Les segments *ab* et *a'b'* sont entourés de fils de cuivre qui dépassent les extrémités du tube AA', obturées par de la picéine.

On commence par faire le vide dans l'appareil et on élève progressivement la température jusqu'à 750°. Le verre s'écrase alors sur le fil *ab*, et forme autour de lui une gaîne étanche, dont la longueur se trouve limitée au segment *bb'* par les enroulements de cuivre. L'appareil est ainsi divisé en deux compartiments qui communiquent en D. On abaisse alors la température à la valeur voulue et on introduit de l'hydrogène sous une pression connue. Ce gaz pénètre librement jusqu'en *b* et *b'* et se dissout dans le fil *ab*. Puis on fait monter de l'huile pour pompe à vide par ED, de façon que son niveau atteigne à peu près les milieux de BC et de B'C'. On sépare de la sorte les compartiments AB et A'B' l'un de l'autre et on les isole du reste de l'appareil. Enfin on envoie un courant continu dans le fil *ab*. Dans ces conditions l'ionisation de l'hydrogène dissous dans le fil

doit entraîner son déplacement dans le sens du courant, déplacement mesurable sur le manomètre différentiel à huile. C'est effectivement ce que nous avons observé sur des fils de fer et de palladium. Dans le cas du nickel et du platine, les mesures ont été gênées par les réactions secondaires des métaux avec les éléments du verre, qui ont entraîné la rupture des fils.

Des expériences quantitatives effectuées dans le cas du palladium ont montré que, pour un même fil, le volume d'hydrogène déplacé est sensiblement proportionnel à l'intensité du courant. Des mesures faites sur des fils de longueurs différentes ($bb' = 40$ et 80 mm) et de diamètres différents (0,5 et 0,2 mm) ont donné des résultats à peu près identiques. Vers 600°, sous une pression de 300 mm de mercure, un courant de 1 A transporte par heure environ 0,9 mm^3 d'hydrogène mesuré dans les conditions normales.

La vitesse du phénomène croît avec la pression et la température selon des lois qui n'ont pas encore pu être précisées.

Nous nous proposons de compléter nos mesures et de les étendre à d'autres métaux. Nous envisageons aussi de remplacer l'hydrogène par le deutérium, et d'étudier l'ionisation éventuelle de l'oxygène dissous dans l'argent.

(*) Séance du 6 août 1956.

(1) *Comptes rendus*, 56, 1863, p. 977-983.

(2) Coehn, *Naturwiss.*, 16, 1928, p. 183-184; *Z. Electrochemie*, 61, 1930, p. 1-31; *Z. Physik*, 71, 1931, p. 179-204; 83, 1933, p. 291-312.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des α-aminoaldéhydes : le mécanisme de la réaction.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann** et **Jean-Jacques Riehl**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une méthode de préparation des α-aminoaldéhydes a été indiquée par l'un d'entre nous (1) et confirmée ultérieurement (2), d'après l'équation :

$$\mathrm{R{-}CHX{-}CHO + R'_2NH \rightarrow R{-}CH(NR'_2){-}CHO.}$$

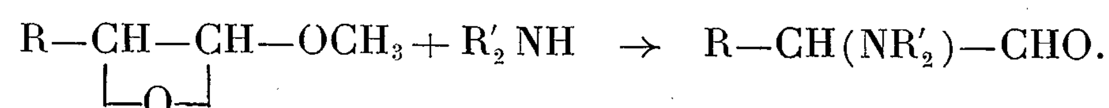
Sans préciser le mécanisme de la réaction, on avait considéré que la substitution directe de l'azote à l'halogène n'était pas vraisemblable. Ultérieurement, la formation préalable d'un aminoépoxyde qui s'isomérise en aldéhyde a été envisagée à titre d'hypothèse (3) :

$$\mathrm{R{-}CHX{-}CHO + R'_2NH \rightarrow R{-}CHX{-}CH(OH){-}NR'_2 \rightarrow R{-}\underset{\llcorner O \lrcorner}{CH{-}CH}{-}RN'_2}$$

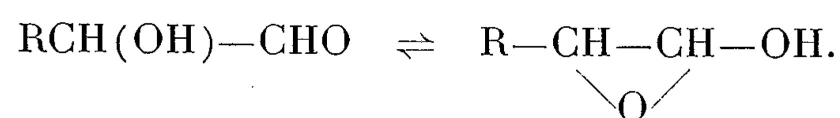
$$\mathrm{R{-}\underset{\llcorner O \lrcorner}{CH{-}CH}{-}NR'_2 \rightarrow R{-}CH(NR'_2){-}CHO.}$$

Nous avons repris cette question, et nous apportons des faits expérimentaux qui paraissent étayer solidement cette hypothèse, bien que nous n'ayons pas réussi à isoler l'époxyde.

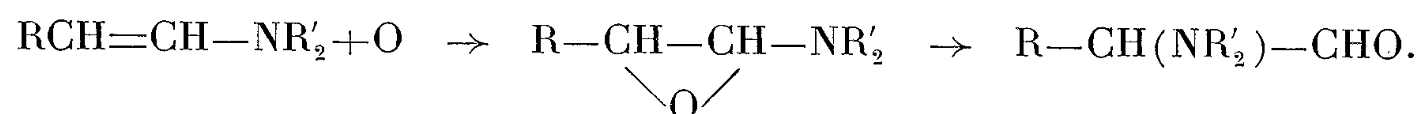
Dans une réaction voisine, l'attaque des mêmes halogénoaldéhydes par le méthylate de sodium, des époxyéthers ont été réellement isolés par Stevens ([4]). Par action d'une amine sur un pareil époxyde, nous avons obtenu un aminoaldéhyde identique à celui que donne l'action directe sur l'aldéhyde halogéné.



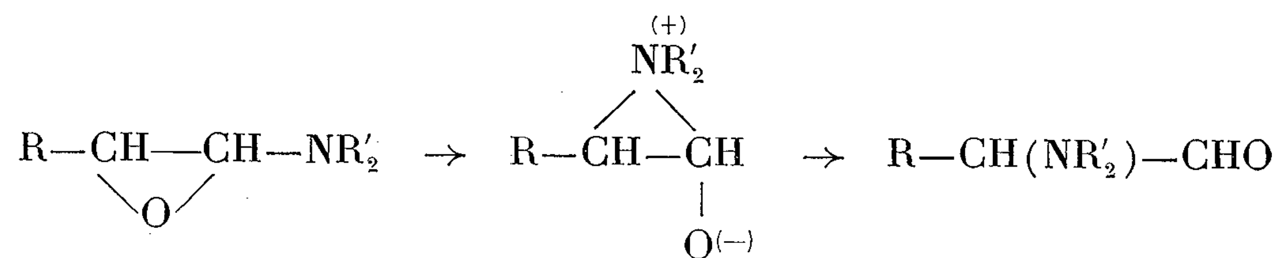
Ainsi est démontrée la possibilité de rupture d'une liaison d'un époxyde du côté du carbone 2 (à fonction secondaire), bien que la rupture du même époxyéther par le méthanol se fasse en sens opposé, du côté du carbone 1 (aldéhydique). Cette réaction rappelle la formation des mêmes aminoaldéhydes à partir des hydroxyaldéhydes ([3]). Dans ce cas encore, l'échange direct de l'hydroxyle secondaire contre le groupe aminé par simple chauffage à reflux dans l'éthanol n'est pas vraisemblable. Il faut plutôt admettre le passage par l'époxyhydroxyde, dont on avait admis dès 1950 ([5]) l'existence en équilibre avec l'hydroxyaldéhyde :



Nous avons ensuite essayé de préparer l'aminoépoxyde intermédiaire par oxydation perbenzoïque d'une énamine et d'obtenir son isomérisation en aminoaldéhyde :



A la place de l'époxyde attendu, nous avons isolé directement l'aminoaldéhyde, identifié par son chlorhydrate et par sa dinitrophénylhydrazone. Ainsi, nous apportons la preuve d'une migration du groupe azoté du carbone aldéhydique vers le carbone 2. Il semble donc que le mécanisme se traduise par l'isomérisation suivante, qui passe par un stade épamino à type bétaïnique :



L'intervention de dérivés cycliques de ce type avait été envisagée dans d'autres exemples d'isomérisation de groupes azotés ([6]).

Les expériences ont été réalisées avec un exemple nouveau d'halogéno-aldéhyde, appartenant à la série aromatique, $R=C_6H_5$, et dont les dérivés époxydiques sont plus stables que ceux de la série aliphatique. Tous ces composés sont nouveaux, sauf l'énamine.

Aldéhyde α-chlorophénylacétique : C_8H_7OCl. — Il a été obtenu par chloruration au chlorure de sulfuryle dans le chlorure de méthylène anhydre d'après Ash ([7]). Rdt 60 % ; $É_{13}$ 98-100° ; d^{18} 1,2070 ; n_D^{18} 1,5529 ; dinitro-2-4 phénylhydrazone F 147°.

Aldéhyde α-pipéridino-phénylacétique : $C_{13}H_{17}ON$. — Préparé par action de la pipéridine sur l'aldéhyde chloré. Rdt 40 %, $É_{13}$ 167° ; dinitrophénylhydrazone F 222-223° ; chlorhydrate F 193-194° ; cristallise en trimère après quelques heures, F 49° (recristallisé dans l'éther).

Aldéhyde α-diéthylamino-phénylacétique : $C_{12}H_{17}ON$. — Préparé par action de la diéthylamine sur l'aldéhyde chloré. Rdt 40 % ; $É_{12}$ 133-135° ; d^{20} 0,992 ; n_D^{20} 1,5265.

Méthoxy-1 phényl-2 époxyéthane : $C_9H_{10}O_2$. — Préparé par action du méthylate de Na sur l'aldéhyde chloré, d'après Stevens ([4]). Rdt 40 % ; $É_1$ 65-67° : d^{19} 1,081 ; n^{19} 1,5190.

Action d'une amine secondaire sur l'époxyéther. — Mélangé en léger excès avec la pipéridine, l'époxyéther est chauffé pendant deux heures à l'ébullition dans l'oxyde d'isopropyle anhydre. On isole l'aminoaldéhyde avec un rendement de 60 %, et on l'identifie par sa dinitrophénylhydrazone F 220-222°, et son chlorhydrate F 193-194°.

Pipéridino-1 phényl-2 éthylène : $C_{13}H_{17}N$. — Préparé d'après Mannich ([8]). R dt 64 % $É_{13}$ 170°.

Ce composé a été additionné d'acide perbenzoïque dans le chloroforme à 0°. Au bout de 24 h, on a neutralisé l'acide, lavé à l'eau, séché, évaporé le solvant sous vide, puis distillé. Dans le distillat, passant vers 167° sous 15 mm, on a identifié l'α-pipéridinophénylacétaldéhyde, grâce à sa dinitrophénylhydrazone F 220-222° (trouvé N %, 18,17 ; calculé N %, 18,50) et à son chlorhydrate F 192-193°.

(*) Séance du 27 août 1956.

([1]) A. Kirrmann, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 701.

([2]) A. Kirrmann et R. Muths, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1807.

([3]) Muths, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Strasbourg, 1955.

([4]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1954, p. 2695.

([5]) Kirrmann et Chancel, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, p. 709.

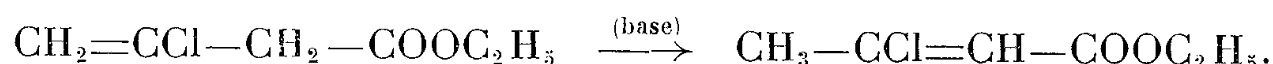
([6]) Cromwell, *Chem. Rev.*, 1946, p. 117.

([7]) Ash, *Ph. D Thesis*, Wayne University, 1948 [cité d'après ([4])].

([8]) Mannich et Davidsen, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 69, 1936, p. 2106.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Prototropie en milieu basique du chloro-3 butène-3 oate d'éthyle.* Note (*) de M. **Roger Vessière**, présentée par M. Marcel Delépine.

En milieu alcalin, le chloro-3 butène-3 oate d'éthyle se transforme par prototropie en β-chlorocrotonate d'éthyle :



$$CH_2{=}CCl{-}CH_2{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{\text{(base)}} CH_3{-}CCl{=}CH{-}COOC_2H_5.$$

Il réagit, le cas échéant, comme ce dernier. Nous l'avons soumis successivement à l'action de la soude, de l'éthylate de sodium, de la diéthylamine et de la pipéridine avec les résultats ci-dessous :

A. *Soude.* — Traité par une solution aqueuse sodique le chloro-3 butène-3 oate d'éthyle conduit à un acide cristallisé.

15 g d'ester sont traités par un léger excès (10 %) d'une solution de soude à 6 %. Ce mélange est agité 6 h à la machine à secousses. Après acidification on extrait à l'éther, sèche les extraits éthérés et chasse le solvant.

On isole ainsi 10 g de cristaux qui, après plusieurs recristallisations dans le sulfure de carbone fondent à 76-77°.

Leur étude analytique les montre constitués d'acide tétrolique



$$CH_3{-}C{\equiv}C{-}COOH.$$

PM par acidité : 83,97; théor. pour $C_4H_4O_2$: 84.

La saponification du β-chlorocrotonate d'éthyle conduit à ce même acide (1).

B. *Éthylate de sodium.* — L'addition au chloro-3 butène-3 oate d'éthyle, d'une solution alcoolique d'éthylate de sodium donne le β-éthoxycrotonate d'éthyle $CH_3{-}C(OC_2H_5){=}CH{-}COOC_2H_5$.

L'éthylate de sodium étant préparé par dissolution de 3 g de sodium dans 80 cm³ d'alcool absolu, on le verse, après refroidissement, goutte à goutte dans une solution alcoolique (100 cm³) de chloro-3 butène-3 oate d'éthyle (15 g). On constate un brunissement de la solution, accompagné d'un léger échauffement et d'une précipitation abondante de ClNa. L'addition terminée, on laisse reposer une nuit, ajoute 100 cm³ d'eau, neutralise par du gaz carbonique, chasse l'alcool sous vide, extrait à l'éther le liquide trouble, sèche, distille et rectifie.

On isole ainsi 9 g d'un liquide très odorant bouillant sous 11 mm à 82-84°. Placé dans la glace il se solidifie et fournit après recristallisation dans l'alcool des cristaux blancs fondant à 31-31,°5. Leur étude analytique les montre formés de β-éthoxycrotonate d'éthyle.

Indice de saponification : PM mes. 158,2; théor. pour $C_8H_{14}O_3$: 158.

L'action de l'éthylate de sodium sur le β-chlorocrotonate d'éthyle conduit à ce même dérivé (2).

Une seule fois, au cours de nos différents essais avec l'éthylate de sodium,

nous avons isolé, en petite quantité, un produit acétylénique bouillant à 43-44° sous 13 mm et qui constitue fort probablement le tétrolate d'éthyle (PM. mes. 112,8 théor. pour $C_6H_8O_2$: 112). Ceci nous laisse supposer une réaction en deux temps : création d'un acétylénique et fixation sur la triple liaison d'une molécule de C_2H_5OH.

C. *Diéthylamine.* — La diéthylamine réagit sur le chloro-3 butène-3 oate d'éthyle en formant le β-diéthylaminocrotonate d'éthyle.

30 g d'ester dans 250 cm³ d'éther sec sont mis en présence de 50 g de diéthylamine, on laisse au repos 5 à 6 jours. Après avoir filtré le chlorhydrate de diéthylamine formé et chassé l'éther, deux tours de rectification permettent d'isoler 10 g d'un liquide bouillant sous 2,5 mm à 120-121°.

Ses constantes et une étude analytique le montrent constitué de β-diéthylamino crotonate d'éthyle : d_4^{19} 0,9732, n_D^{19} 1,5143, R_M mes. 57,14 théor. pour $C_{10}H_{19}O_2N$ 53,66. Dosage d'azote : N % trouvé 7,59, théor. 7,56.

Nous avons pu également atteindre ce produit par action de la diéthylamine sur le β-chlorocrotonate d'éthyle ($É_3$ 122-123°, d_4^{24} 0,9748, n_D^{24} 1,515).

Plusieurs auteurs ([3]) l'ont, d'autre part, obtenu par action de la diéthylamine sur l'acétylacétate d'éthyle.

La très forte exaltation de la réfraction moléculaire (ΔR_M 3,48) est classique. Elle est due au système $>N-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=O$ de liaisons conjuguées ; on l'a déjà signalée pour le β-diméthylaminocrotonate d'éthyle ([4]).

D. Pipéridine. — La pipéridine réagit d'une façon analogue à la diéthylamine. Elle conduit au β-pipéridinocrotonate d'éthyle : $É_{2,5}$ 136-137°, d_4^{22} 1,026, n_D^{22} 1,5285, R_M mes. 59,11, théor. pour $C_{11}H_{19}NO_2$: 56,12 ΔR_M 2,99. Dosage d'azote : N % trouvé 7,21, théor. 7,10.

(*) Séance du 27 août 1956.

(1) Friedrich, *Liebig's Ann. d. Chemie*, 219, 1883, p. 342.

(2) Autenrieth, *Ber. Deutsch. chem. Ges.*, 29, 1896, p. 1641.

(3) Kuckert, *Ber. Deutsch. Ges.*, 18, 1885, p. 619 ; J. Decombe, *Ann. Chim.*, 18, 1932, p. 119 ; Keijito Takagi, *J. Pharm. Soc. Japon*, 72, 1952, p. 1592.

(4) S. A. Glickman et A. C. Cope, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1017.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur la date de la dernière inversion du champ magnétique terrestre.* Note de M. **Alexandre Roche**, transmise par M. Charles Maurain.

Le sens de l'aimantation de coulées volcaniques du Quaternaire ancien permet de fixer au milieu du Pléistocène inférieur la dernière inversion du champ magnétique terrestre. Cette inversion peut servir de repère pour la détermination de l'âge des formations volcaniques du Quaternaire.

Nous avons montré antérieurement ([1]) l'existence d'aimantations de sens opposé à celui du champ terrestre actuel pour plusieurs coulées volcaniques auxquelles la stratigraphie et la morphologie assignent un âge Villafranchien ou Pléistocène inférieur. Des inversions de l'aimantation pour des coulées d'âge analogue ont été également signalées en Islande par J. Hospers ([2]) et au Japon par M. Matuyama ([3]), par N. Kumagai, N. Kawai, T. Nagata ([4]) et par E. Asami ([5]).

Bien que ces inversions d'aimantation puissent théoriquement s'expliquer par l'un des mécanismes prévus par L. Néel ([6]), divers arguments nous ont conduit à en attribuer le plus généralement l'origine à l'action d'un champ magnétique terrestre de sens opposé au sens actuel ([7]).

Nous nous sommes proposé de préciser la date à laquelle s'est produit le dernier changement de sens du champ terrestre par l'étude de coulées volcaniques villafranchiennes et pléistocènes. A cet effet, nous avons examiné les 18 formations basaltiques suivantes qui, à l'exception d'une seule, appartiennent au Velay.

Lieu.	Formation.	Sens d'aimantation.
Goudet...................	Coulée, fonds de vallée	Normal
Collandre................	Coulée, basalte des pentes	»
Champeix................	»	»
Rochelimagne.............	Coulée	Inverse
Brives-Charensac..........	Neck	»
Vazeilles.................	Coulée, basalte des plateaux	Normal
Vallée de Fouragettes (Nord).	Coulée supérieure, basalte des plateaux 8 coulées superposées sous-jacentes, basalte des plateaux (la plus basse au contact de l'archéen)	Inverse
Tarreyres................	Coulée, basalte des plateaux	»
Vallée de la Gagne (Nord)..	»	»
Mussic...................	»	»

Chronologie. — La coulée de Goudet, puis celles de Collandre et de Champeix sont les plus récentes de la série examinée. Leur degré d'érosion conduit à les considérer comme antérieures à la dernière glaciation.

La coulée de Rochelimagne et le neck de Brives-Charensac ont été étudiés par P. Bout ([8]) qui les date du Cromérien ou légèrement plus récents.

Les autres coulées appartiennent toutes à la formation des basaltes des plateaux. La grande masse de ceux-ci ont été émis au cours du Villafranchien ([9]), ([10]); les dernières émissions ont eu lieu au Pléistocène.

Discussion des résultats obtenus. — La grande généralité de la présence d'aimantations inversées pour les basaltes des plateaux, déjà observée antérieurement ([1]), se trouve confirmée par l'étude actuelle. Les huit coulées successives de Fouragettes en donnent une illustration particulièrement nette. D'autre part nous observons pour la première fois dans les basaltes

des plateaux des aimantations de sens normal. Les deux coulées intéressées occupent l'une et l'autre une position sommitale. On peut penser que les éruptions qui leur ont donné naissance sont parmi les plus récentes de la chaîne du Velay, et d'âge pléistocène, aucun critère ne permettant d'ailleurs de fixer cet âge avec précision. Compte tenu du caractère inversé de l'aimantation des coulées antérieurement étudiées ([1]) de Sainzelles (base du Saint-Prestien) et de La Malouteyre (Saint-Prestien), nous proposons, avec les réserves qu'impose le caractère discontinu des éruptions volcaniques, l'interprétation suivante :

1° Le champ magnétique terrestre avait à l'époque des premières éruptions des volcans du Velay (Villafranchien) un sens opposé à son sens actuel;

2° Il a gardé au début du Pléistocène (Saint-Prestien, puis Cromérien) ce sens opposé au sens actuel;

3° Un changement de sens s'est produit au cours du Pléistocène inférieur; il est antérieur à l'émission du basalte des pentes et à la dernière glaciation. Le champ terrestre a gardé ensuite son sens actuel.

Possibilités d'application. — La limite ainsi établie paraît être utilisable comme repère dans l'estimation de l'ancienneté des formations volcaniques quaternaires. Dans cette recherche doit intervenir seulement l'aimantation thermorémanente originelle et non pas l'aimantation actuellement observable sur un échantillon quelconque ([11]). La direction et le sens de ces aimantations étant parfois très différents, on risquerait de graves erreurs d'interprétation en négligeant cette distinction.

(1) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1132.
(2) *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.*, B 56, p. 467-491 et 57, 1953, p. 112-121.
(3) *Proc. Imp. Acad. Japan*, 5, 1929, p. 203.
(4) *Journ. Geomag. Geoelect.*, 2, 1950, p. 61.
(5) *Proc. Jap. Acad.*, 30, 1954, p. 102.
(6) *Ann. Géophys.*, 7, 1951, p. 90-102.
(7) *Thèse*, Paris, 1953, p. 182-194.
(8) *Rev. Sc. Nat. Auvergne*, 11, 1945, p. 3-12.
(9) M. Boule, *Bull. Serv. Carte Géol. France*, n° 28, 1892, p. 235.
(10) P. Bout, *Hist. Géol. de la Haute-Loire, Soc. Acad. Le Puy*, 1952, p. 4-9.
(11) E. Thellier et F. Rimbert, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1399.

MÉTÉOROLOGIE. — *La formation artificielle de grands cumulus producteurs de pluie.* Note de MM. **Henri Dessens** et **Jean Dessens**, transmise par M. Charles Maurain.

L'organisation systématique de feux de brousse allumés à des instants déterminés par la situation météorologique locale a permis de provoquer sur une plantation la formation de grands cumulus générateurs de pluie.

Les expériences qui vont être décrites ont été suggérées par l'observation des cumulus et des cumulonimbus qui apparaissent dans certaines conditions (vents faibles, air instable) au-dessus des incendies de savanes des régions équatoriales. Notre technique consiste à préparer des surfaces de 2 à 50 ha pour une mise à feu rapide et sans danger pour les environs et à les incendier à l'instant précis où les conditions de formation de grands cumulus se trouvent réunies. Le résultat d'une tentative dépend essentiellement du choix de cet instant; toute la difficulté d'application du procédé réside dans ce choix qui exige une connaissance approfondie des cumulus et des observations préliminaires sur le mode d'évolution des cumulus locaux.

La campagne que nous venons d'organiser avec l'aide du Conseil Supérieur de la Recherche Scientifique et de la Société belge « Lukolela Plantations » comprenait cinq expériences ayant pour but de préciser l'influence de divers facteurs et trois essais d'exploitation pratique. Nous rendrons seulement compte ici des cinq expériences préliminaires.

Première expérience (12 juillet 1956, 16 h 40). — Une plaine de 25 ha recouverte de 300 t de végétation coupée et desséchée a été brûlée en 30 mn; 10 mn après le début de l'incendie un cumulus congestus était déjà formé au-dessus de la plaine (altitude, 300 m). Les photographies indiquent qu'avec une base vers 1400 m, le sommet du cumulus atteignait 4 200 m 5 mn plus tard et 4 800 m à la fin de l'incendie. Des gouttes de pluie tombaient alors sur la plaine mais le dispositif nuageux, qui s'étendait horizontalement sur plus de 10 km, était entraîné vers le Nord-Ouest où l'on apercevait quelques précipitations incontrôlables, cette région étant inaccessible.

Deuxième expérience (17 juillet, 17 h). — Une plaine de 10 ha était incendiée sous un ciel sans nuage, en air calme jusqu'à 1500 m. Le cumulus se formait, à 1250 m, 7 mn après le début de l'incendie; à 17 h 15, le cumulus bourgeonnait jusqu'à 3 000 m et, entre 17 h 30 et 18 h, les sommets s'établissaient vers 4 000 m; à la nuit (18 h 30), le développement du cumulus se poursuivait. Une petite pluie fut observée plus tard dans la zone d'entraînement.

Troisième expérience (24 juillet, 16 h). — Son but était d'évaluer les résultats à attendre de l'incendie d'une surface atteignant à peine 20 000 m^2 recouverte d'environ 40 t de matière organique desséchée. Le cumulus bourgeonnait 7 mn après le début du feu; 15 mn plus tard, la base était à 1400 m et les sommets à 4 400 m. La pluie commençait à tomber sur la plaine en cendres 1 h 25 après le début de l'expérience. Cette pluie, constituée par un mélange de grosses (traces de 2 cm sur des tôles) et de petites gouttes, souvent polluées par des débris de végétaux calcinés, s'étendait sur une largeur de 3 km et se prolongeait sur place pendant 30 mn.

Quatrième expérience (25 juillet, 18 h). — Produisant un cumulus parfaitement isolé dans un air limpide et immobile, cette expérience, prolongée en pleine nuit, a montré que la première condition de formation de gros cumulus est l'existence d'un gradient thermique élevé au voisinage du sol.

Cinquième expérience (28 juillet, 14 h 30). — La combustion relativement lente (plus d'une heure) d'une vaste plaine non préparée a mis en évidence le deuxième facteur favorable : la faiblesse des vents aux niveaux où doit se développer le cumulus. Au début de l'expérience, un entraînement rapide couchait les cellules successives qui restaient indépendantes, constituant une « rue » de cumulus; vers 15 h 30 mn, les vents faiblissaient et les nouvelles cellules s'aggloméraient sur la plantation. La pluie commençait à tomber vers 17 h sur 50 km^2; généralement inférieure au millimètre, la précipitation traversait par endroits les arbres de la forêt, puis s'égouttait des feuilles des cacaoyers sur le sol : la mesure de faibles précipitations au moyen d'un réseau serré de pluviomètres est difficile dans la forêt équatoriale.

Les précipitations produites par quatre des cinq expériences sont les seules qui aient été observées en juillet dans la région de Lukolela; elles sont restées très modestes par suite du courant de Sud-Est que les sondages effectués chaque jour ont révélé permanent au-dessus de 2 000 m. Ce courant n'a pas empêché la croissance des cumulus, mais a désagrégé tous les sommets vers 4 500 m : les cumulus provoqués n'ont jamais atteint les régions à température négative. Aussi, aucune action des noyaux d'iodure d'argent émis de chaque plaine incendiée n'était possible. D'autre part, aucune différence d'évolution n'a été remarquée entre les cumulus ensemencés en gros noyaux salins (1 kg de cristaux de NaCl dispersés par fusées à la base des nuages) et les cumulus non ensemencés.

Conclusion. — L'un de nous a proposé il y a dix ans l'ensemencement en gros noyaux hygroscopiques pour provoquer la pluie; il a participé à de nombreuses expériences de modification des nuages au moyen des diverses techniques (neige carbonique, iodure d'argent, liquides frigorigènes). Mis à part le cas des stratus surfondus, il est aujourd'hui persuadé que la technique des ascendances provoquées par des feux a permis d'obtenir les premières pluies artificielles atteignant le sol sous la forme de gouttes de plusieurs millimètres de diamètre. Les précipitations consécutives à l'ensemencement d'un nuage sont difficiles à apprécier, car il faut déduire du total observé celles qui se seraient produites naturellement. Dans le cas actuel au contraire, les pluies sont tombées de nuages isolés, sans contact avec d'autres nuages, créés de toutes pièces en ciel clair : le résultat est indiscutable.

Il n'est pas certain que la technique des feux allumés à des instants critiques puisse créer des pluies appréciables en pleines saisons sèches,

celles-ci étant généralement caractérisées par un fort cisaillement au-dessous du niveau de congélation effectif. Mais du moins, profitant des moments où ce cisaillement est limité, en particulier au début et à la fin de ces saisons, il sera possible d'abréger ces saisons partout où des savanes existent à proximité ou à l'intérieur des surfaces cultivées. Les données numériques qui seront publiées dans le *Bulletin de l'Observatoire du Puy-de-Dôme* montrent que la puissance libérée par un incendie préparé est beaucoup plus élevée que la puissance totale envoyée sur la même surface par le rayonnement solaire : on comprend qu'il soit possible d'amorcer au lieu précis choisi et aménagé à l'avance la formation de cumulonimbus qui se produiraient naturellement en des points quelconques de la région.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Urticacées. Développement de l'embryon chez le* Parietaria officinalis *DC.* Note (*) de M. **André Lebègue**, présentée par M. René Souèges.

Au cours de l'embryogenèse du *Parietaria officinalis*, il se différencie, aux dépens d'une cellule nettement spécialisée dès le stade octocellulaire, une hypophyse véritable qui n'existe pas chez les *Urtica*. La séparation des Urticacées en deux tribus, les Urérées et les Pariétariées, est donc, du point de vue embryogénique, amplement justifiée. D'autre part, le niveau évolutif élevé des Urticacées a pu être confirmé.

Deux tribus de la famille des Urticacées sont représentées dans la flore française : celle des Urérées pourvues de poils urticants et celle des Pariétariées qui n'en possèdent point. A la première tribu appartient le genre *Urtica* dont R. Souèges a établi les lois du développement, au sujet de l'*U. pilulifera* L. (1). Dernièrement, nous avons fait connaître l'embryogénie de l'*U. dioica* L., et, rappelant que les Urticacées présentent, du point de vue strictement embryogénique, d'incontestables similitudes avec des représentants de l'ordre des Malvales, nous avons montré qu'on pouvait trouver dans ce rapprochement une nouvelle raison pour attribuer aux Urticacées un niveau évolutif élevé (2).

Aucun représentant de la tribu des Pariétariées n'ayant fait l'objet d'investigations embryogéniques, nous avons suivi le développement du *Parietaria officinalis* DC., dans le but d'établir, d'une part, si le type embryonomique de l'*Urtica* se retrouvait chez tous les représentants de la famille et quelle était l'ampleur des variations éventuelles, puis d'examiner, d'autre part, si les résultats apportés suggèreraient des analogies avec d'autres familles botaniques.

A la tétrade en T de la catégorie A_2 succède l'embryon octocellulaire, puis une forme à seize cellules disposées en cinq étages : *q*, *m*, *n*, *o* et *p*. Les deux premiers sont issus du blastomère apical *ca* du proembryon bicellulaire, les trois autres proviennent de l'élément basal

cb. L'étage supérieur *q* fournit la partie cotylée *sensu lato*. La paroi de segmentation des quadrants est oblique et isole deux cellules α et β. Les cotylédons tirent leur origine à la fois des éléments β et de quelques blastomères latéraux de α. L'étage *m* donne l'axe hypocotylé. Des cloisons verticales cruciales délimitent dans le blastomère *n* des quadrants hypophysaires qui se segmentent tangentiellement pour donner naissance à deux massifs cellulaires superposés. Le supérieur représente les initiales de l'écorce au sommet radiculaire. Celles-ci restent disposées en une seule assise, même dans les embryons déjà âgés. Leur activité, en tant qu'initiales fonctionnelles, est assez brève, et, comme nous l'avons constaté chez les *Urtica*, l'activité méristématique devient bientôt plus intense dans les zones radiculaires basales issues de l'étage *m*. Le massif hypophysaire inférieur fournit la portion médiane de la coiffe dont les parties externes proviennent également du cloisonnement des éléments du dermatogène de *m*. Nous n'avons jamais remarqué le partage direct de la cellule hypophysaire par une cloison en verre de montre. Seule a été fortuitement observée une forme intermédiaire, reproduite dans la figure 19, les cloisons transversales étant apparues après la formation de la première paroi verticale séparant deux cellules juxtaposées. Les blastomères *o* et *p*, issus de *n'*, forment un suspenseur très court, qui reste parfois encore bicellulaire quand les protubérances cotylédonaires sont déjà apparues.

Ainsi le développement du *Parietaria officinalis* suit, comme celui des *Urtica*, les lois du mégarchétype II dans la première période. Cependant de nettes variations différencient les deux types d'embryogenèse. La plus importante a trait aux destinées des éléments issus du blastomère inférieur *ci* de la tétrade. Chez les Orties, l'étage *n* engendre les initiales de l'écorce au sommet radiculaire qui, par divisions transversales, se disposent en deux étages, tandis que la partie centrale de la coiffe est issue de l'étage *n'*. Chez la Pariétaire, ces deux portions du corps s'édifient l'une et l'autre aux dépens du seul blastomère *n*. La segmentation tangentielle des quadrants hypophysaires donne naissance aux deux massifs superposés, la partie médiane de la coiffe et les initiales de l'écorce au sommet radiculaire; celles-ci apparaissent disposées sur une seule assise, même dans les embryons passablement âgés. La distinction à l'intérieur de la famille des Urticacées des tribus des Urérées et des Pariétariées est donc, du point de vue embryogénique, amplement justifiée.

La différenciation d'une hypophyse véritable a été rarement mise en évidence au cours de l'embryogenèse de Dicotylédones se rattachant à l'archétype du *Senecio vulgaris*. En dehors, peut-être, du *Calendula arvensis*, incomplètement étudié jadis par E. Carano ([3]), le *Polygala vulgaris* ([4]) et l'*Impatiens Balfourii* ([5]), ([6]) en fournissent jusqu'à présent les seuls exemples, mais l'édification y est moins nette. De plus, les variations observées au niveau de la région cotylée ne permettent, dans l'état des recherches, d'établir entre ces espèces et la Pariétaire que des rapprochements lointains.

Il est assez curieux de rencontrer également chez des Monocotylédones une organisation proembryonnaire semblable à celle que nous venons de décrire. L'*Anthericum ramosum* ([7]), le *Scilla autumnalis*, l'*Endymion*

nutans [8], chez les Liliacées, se développent, aux tout premiers stades de l'embryogenèse, comme le *Parietaria*, et l'on assiste également, chez ces espèces, à la différenciation, à partir du blastomère *n*, d'une hypophyse dont l'édification apparaît toutefois bien plus irrégulière. Cependant, les

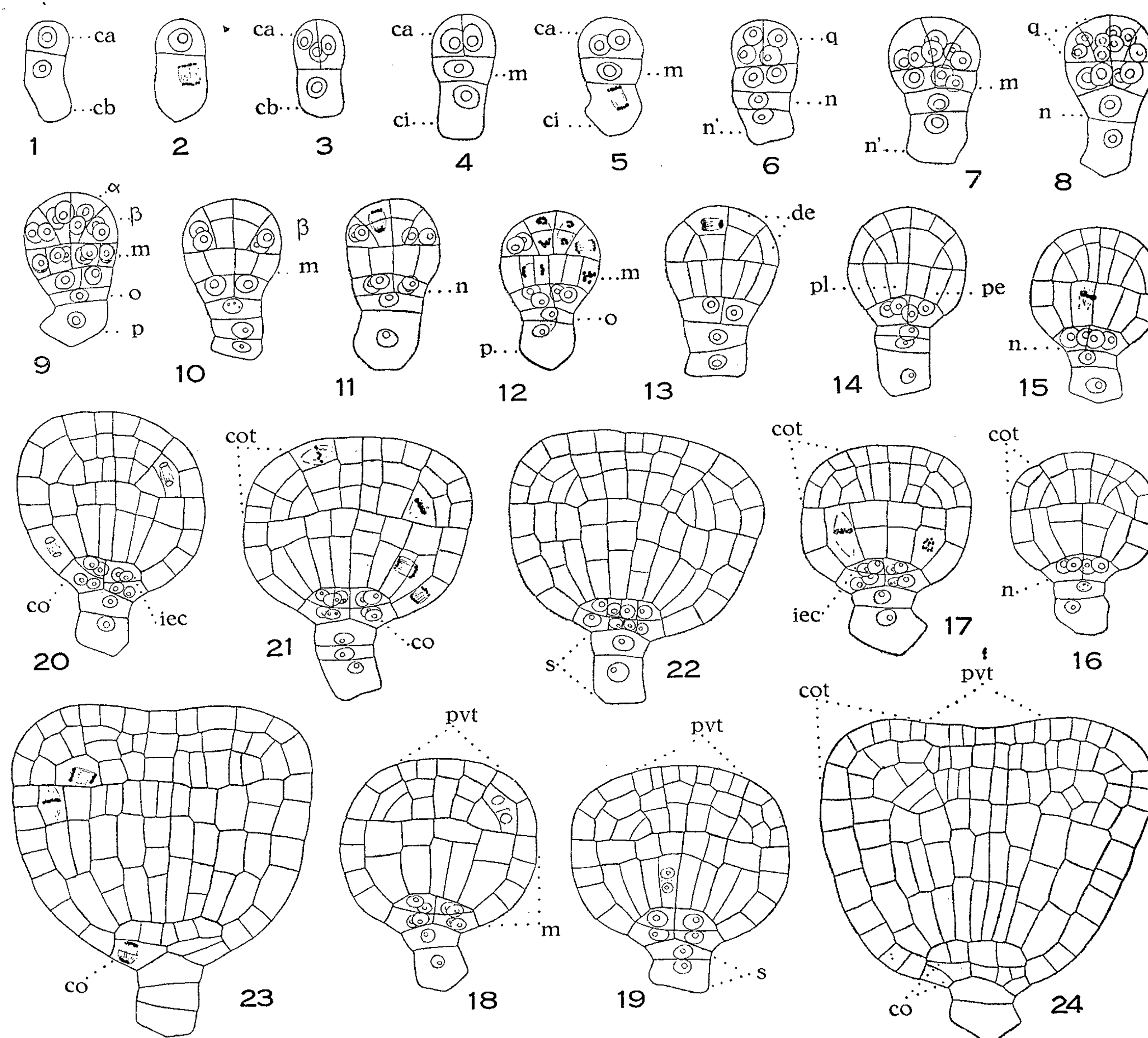


Fig. 1 à 24. — *Parietaria officinalis* DC. — Embryogenèse : *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire ; *m*, cellule intermédiaire de la tétrade ; *ci*, cellule inférieure de la tétrade ; *q*, quadrants ; α et β, cellules-filles des quadrants ; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci* ; *o* et *p*, cellules-filles de *n'* ; *de*, dermatogène ; *pe*, périblème ; *pl*, plérome ; *pvt*, point végétatif de la tige ; *cot*, cotylédon ; *co*, coiffe. Gr. : 265.

différenciations ultérieures de l'embryon âgé sont dissemblables, notamment en ce qui concerne l'origine du point végétatif de la tige. Elles ne permettent pas de pousser trop loin l'analogie et ne suggèrent que des parentés fort anciennes.

C'est évidemment aux Orties que s'apparente étroitement la Pariétaire. On pourrait reprendre à son sujet les conclusions qui ont été établies pour les *Urtica*, concernant la parenté avec les Malvales et le degré d'évolution

de l'embryon. A cet égard, la différenciation d'une hypophyse et son cloisonnement régulier apparaissent comme un caractère de perfectionnement.

(*) Séance du 3 septembre 1956.

(1) *Comptes rendus*, **171**, 1920, p. 1009; *Bull. Soc. bot. Fr.*, **68**, 1921, p. 172-188 et 280-294.

(2) A. Lebègue, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 923.

(3) *Ann. di Bot.*, **13**, 1915, p. 251; **15**, 1922, p. 97.

(4) R. Souèges, *Comptes rendus*, **213**, 1941, p. 447.

(5) R. Souèges, *Comptes rendus*, **220**, 1945, p. 837.

(6) Chr. Phouphas, *Bull. Soc. bot. Fr.*, **98**, 1951, p. 238.

(7) R. Souèges, *Comptes rendus*, **167**, 1918, p. 34; *Bull. Soc. bot. Fr.*, **78**, 1931, p. 662-681; **79**, 1932, p. 11-23.

(8) P. Crété, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 313; **238**, 1954, p. 380.

MYCOLOGIE. — *Observations sur la mycoflore du sol du bois des Rièges (Camargue).* Note de Mme **Jacqueline Nicot**, présentée par M. Roger Heim.

Situation géographique et caractères particuliers de la station. — Les bois ou « radeaux » des Rièges, situés dans une région géographique remarquable par bien des aspects, occupent une série de surélévations au profil irrégulier, allongées en direction Est-Ouest sur une longueur de 8 km et une largeur de 500 m, et barrant au Sud la vaste étendue de l'étang de Vaccarès. Ils retiennent dès l'abord l'attention des naturalistes par le caractère original de leur végétation : c'est en effet, en France, la seule forêt véritable de Genèvriers de Phénicie (*Juniperus phœnicea* L.) en groupement homogène exempt de mélange. La Junipéraie des Rièges, formation relicte qui actuellement ne se régénère pratiquement plus, réunit sur un espace relativement restreint une flore particulièrement riche en espèces, et de physionomie variée, suivant qu'on considère les parties intactes de la forêt, les clairières naturelles ou accidentelles, les fosses et les parties basses humides. Malgré l'ambiance générale marine, et en relation avec les conditions climatiques excessives et instables qu'impose en particulier le régime des vents, cet ensemble floristique présente un caractère continental plutôt que maritime. D'autre part l'équilibre en est fragile : de faibles variations de salure entraînent, soit la mort des Genèvriers, soit l'installation d'autres espèces, si bien que l'existence locale de la Junipéraie est étroitement liée aux conditions édaphiques. Par cet ensemble de caractères, les bois des Rièges offrent aux biologistes un champ d'observations intéressant. En fait, la flore superficielle en est bien connue (G. Tallon, 1931); l'étude écologique de

la faune a été abordée, tout au moins pour la faune entomologique (E. P. Deleurance, 1941 à 1944; G. Petit et D. Schachter, 1954); mais le sol, en tant que milieu biologique, reste presque totalement inexploré. C. Delamare-Deboutteville (1951) signale que la microfaune est d'une pauvreté extrême, en surface comme en profondeur. Par contre, la microflore est très développée, au point qu'on peut parler d'un véritable horizon mycélien s'étalant en couche blanche, à 10 cm de profondeur, et que les graines recueillies sont souvent recouvertes de champignons. Commentant ces observations, G. Petit et D. Schachter remarquent : « Si la futaie agonise, le sol qui la porte est presque mort lui-même ». Le contexte semble impliquer une relation entre le développement de la microflore, la disparition de la microfaune, et la « mort » du sol. Quelque tendancieux que puisse paraître ce terme, quand on évoque l'intense activité biochimique que manifestent habituellement les microorganismes, et leur rôle essentiel dans le cycle d'utilisation des éléments complexes du sol, il souligne l'intérêt d'une étude microbiologique du sol des Radeaux des Rièges.

Caractères de la microflore fongique. — Nos observations ont porté sur deux séries d'échantillons prélevés par M. Roger Heim à la fin de l'été 1949, et par M. Robert Lami au printemps de 1951, sous le couvert de Genèvriers. Il s'agit typiquement d'un sol sablonneux de dunes fixées, peu évolué et de structure hétérogène : aux éléments sableux proprement dits, de calibre variable, sont associés en proportions diverses des fragments de coquillages et des débris végétaux plus ou moins dissociés. L'isolement et l'identification des espèces fongiques révélées par l'ensemencement de particules de sol sur des milieux appropriés conduit à des relevés « microfloristiques » qui seront publiés par ailleurs [1]. Toutefois l'analyse de ces relevés, leur confrontation avec les listes d'espèces provenant de sols de nature comparable, mettent en évidence quelques particularités de la mycoflore de la Junipéraie qu'il nous paraît utile de souligner ici.

C'est d'abord la richesse relative de cette flore, et la variété des espèces récoltées. Les dunes littorales fournissent en général une assez maigre récolte. Dans les dunes normandes de Biville-Vauville, J. Duché et R. Heim (1931) n'isolent que 13 espèces pour une quinzaine d'échantillons, récoltés à 5 cm de profondeur. En Normandie et en Bretagne, F. et M[me] Moreau (1941) ne citent guère plus de 30 espèces, pour un échantillonnage très varié. Aux Rièges, pour deux récoltes saisonnières de chacune quatre échantillons à peu près équivalents, puisque prélevés en des stations voisines, dans une association végétale homogène, une quarantaine d'espèces ont été identifiées, réparties dans tous les groupes de Micromycètes du sol. A titre de comparaison, on peut faire état de divers prélèvements effectués sur le rivage proche de la Méditerranée, aux Saintes-Maries-de-la-Mer, et sur le cordon littoral entre Palavas et

Maguelone. On y retrouve le même type de flore, à Mucorinées et *Penicillium* dominants, mais nettement moins riche (17 espèces identifiées à Palavas). Enfin, à la limite même de la Junipéraie, dans la pelouse à plantains, dépourvue de strate arborée, du Radeau Monro, la physionomie de la microflore est différente : le caractère plus xérophytique de la station est marqué par la substitution des *Aspergillus* aux *Penicillium*; l'éventail des espèces et des groupes représentés y est surtout beaucoup plus étroit que dans le sol de la forêt. La richesse de la mycoflore de la Junipéraie des Rièges apparaît donc bien comme un caractère local, lié aux particularités du biotope.

D'autre part, la physionomie plutôt continentale que maritime de la flore phanérogamique se reflète, dans une certaine mesure, dans la mycoflore des couches superficielles du sol. C'est ainsi que nous interprétons l'amplitude des variations saisonnières accusée par les prélèvements de mai et de septembre. Ne persistent à la saison chaude que les groupes d'organismes, tels qu'Actinomycètes, Mucorinées, *Penicillium*, favorisés par des dispositifs morphologiques ou des aptitudes biochimiques qui leur permettent de s'accommoder de conditions de vie rigoureuses. A l'effet de la sécheresse du sol s'ajoute alors celui de la salinité qui se traduit par l'abondance des Bactéries, des Actinomycètes et des Levures, et par l'absence totale de *Trichoderma viride*, qu'on est accoutumé de rencontrer sur les débris végétaux pourtant abondants sous le couvert des Genèvriers, mais qui exige des sols acides et plus humides. Notons enfin, parmi les champignons isolés, une espèce nouvelle, *Haplosporangium gracile*, appartenant à un genre peu répandu de Mucorinées. Un échantillonnage plus serré révèlerait peut-être, dans la microflore, un élément endémique intéressant.

En conclusion, cette analyse succincte de la mycoflore du sol confirme le déséquilibre de la biocénose dénoncé par les entomologistes : si la microfaune est réduite, la population végétale microscopique est, pour le moins, normale. La même observation s'est répétée pour nous à propos de sables alluviaux prélevés à la Guadeloupe dans le lit de la Rivière Rouge où, nous dit-on, la faune est pratiquement inexistante; or nous y relevons une flore microfongique nettement plus riche que dans les sables littoraux récoltés en divers points de la côte de l'île. Les microorganismes végétaux manifestent ainsi leurs aptitudes biologiques extrêmement variées, et leur souplesse d'adaptation à des conditions de vie fatales au type d'organisation animal.

Ces quelques sondages dans la microflore du sol ne font cependant qu'aborder le problème de l'évolution de la biocénose, qui requiert maintenant une étude systématiquement et longuement poursuivie.

(1) *Comptes rendus du* 6e *Congrès International de la Science du Sol*, III, *Biologie*, Paris, 1956.

ENDOCRINOLOGIE. — *Phénomènes neurosécrétoires et ponte chez* Eisenia fœtida. Note (*) de Mme **Henriette Herlant-Meewis**, transmise par M. Paul Brien.

Chez *Eisenia fœtida*, la ponte s'arrête à la suite de l'ablation de différentes parties du système nerveux; elle ne recommence que lorsque le cerveau, complètement reconstitué, renferme à la fois les cellules neurosécrétrices et le système capillaire intraneural. La neurosécrétion semble agir sur la ponte à la manière d'une hormone en passant dans la circulation.

Des phénomènes de neurosécrétion ont été observés chez la plupart des Invertébrés, mais le rôle des substances sécrétées au niveau des cellules nerveuses demeure encore très controversé. La neurosécrétion est-elle une véritable hormone ou agit-elle en tant que médiateur dans l'activité hormonale de certaines glandes ?

Chez les Crustacés et les Insectes pourvus d'organes de structure endocrinienne, cette seconde hypothèse a été envisagée.

De tels organes ne nous sont pas connus chez les Vers qui montrent néanmoins des phénomènes de neurosécrétion [G. Bobin et M. Durchon ([1]), R. Defretin ([2]), B. Scharrer ([6]) et K. Schaefer ([7])].

On peut, dans ce cas, s'interroger sur le sort des substances sécrétées au niveau des neurones et sur leur signification.

Selon M. Durchon ([3]), chez *Perinereis cultrifera*, le cerveau exercerait un rôle inhibiteur sur la maturation des produits génitaux. Nous avons décrit, chez *Eisenia fœtida*, plusieurs types de cellules neurosécrétrices ([4]). En glissant le long des axones, les substances sécrétées s'accumulent dans le neuropile et ne paraissent pas en sortir par voie neurale. Aussi avons-nous émis l'hypothèse qu'elles pourraient passer dans les capillaires très nombreux au sein de la couche cellulaire et du neuropile.

Étudiant la physiologie de la reproduction chez *Eisenia fœtida*, nous avons montré précédemment ([5]) qu'un seul accouplement est suffisant pour assurer l'émission par les deux vers isolés de 1 à 2 cocons par semaine pendant 6 à 7 mois dans les conditions de nos élevages.

Afin de vérifier s'il existe un rapport entre la neurosécrétion et la reproduction, des individus en période de ponte ont été soumis à l'ablation, soit du cerveau seul, soit des ganglions infraœsophagiens, soit du collier entier avec ganglions dorsaux et ventraux. Certains vers ont également été privés de chaîne nerveuse sur la longueur des 5e et 6e segments. Les témoins sont simplement ouverts dans la région céphalique ou amputés d'un certain nombre de segments postérieurs afin de susciter un phénomène de régénération banal.

Alors que chez les témoins de l'une et l'autre catégorie, la ponte continue normalement, elle s'interrompt instantanément chez tous les vers privés

d'une partie du système nerveux. Simultanément, les caractères sexuels externes s'estompent : le clitellum, notamment, devient de moins en moins saillant.

Mais l'arrêt de la ponte n'est que momentané, il dure 6 à 8 semaines quand le collier a été enlevé complètement, 3 à 4 semaines si le cerveau ou les ganglions infraœsophagiens seuls ont été extraits, et 2 à 3 semaines si les vers ont été privés d'un fragment de chaîne nerveuse. Après ce laps de temps, le ver a progressivement repris l'aspect d'un animal sexué et la ponte reprend sans que soit nécessaire un nouvel accouplement.

L'examen histologique ne montre pas de régression au niveau du tractus génital. Seul l'ovaire semble affecté : la croissance des œufs s'arrête et leur libération dans l'ovisac ne se produit plus.

Quant au système nerveux, il régénère rapidement. Une semaine après l'ablation complète du collier périœsophagien, le ver en possède un nouveau, reconstitué à partir de la chaîne nerveuse. A ce moment les nouveaux ganglions cérébroïdes sont petits et leurs cellules sont toutes semblables. Après deux semaines, il existe déjà des cellules centrales plus volumineuses encadrées par des éléments plus petits correspondant aux cellules *a*. La neurosécrétion apparaît dans ces cellules *a* et le long de leurs axones jusque dans le neuropile à partir de la quatrième semaine. Dès le début de sa reconstitution, le collier est entouré d'un tissu conjonctif abondant parsemé de très nombreux capillaires sanguins; mais ces petits vaisseaux restent longtemps périphériques, ils ne pénètrent au sein de la couche cellulaire et dans le neuropile qu'après l'apparition de la neurosécrétion.

Or le déclenchement de la ponte se produit non pas quand le cerveau régénéré renferme à nouveau des traînées neurosécrétoires, mais bien lorsque le réseau capillaire intraneural s'est reconstitué. On sait, par ailleurs, que les capillaires, qui parcourent le cerveau, se réunissent en un vaisseau hyponeural qui irrigue, entre autres, les différents organes de l'appareil génital.

On peut dès lors penser que l'élimination de la substance neurosécrétée s'effectue par la voie sanguine.

Un tel mécanisme endocrinien expliquerait l'absence de traînées de neurosécrétion en dehors des ganglions cérébroïdes ainsi que l'arrêt de la ponte lors de l'extraction d'un fragment de chaîne nerveuse qui, tout en laissant le cerveau intact, interrompt la circulation dans le vaisseau hyponeural.

En conclusion, il semble que chez *Eisenia fœtida*, en l'absence de glandes spécialisées, le cerveau joue lui-même un rôle endocrinien. Les substances sécrétées au niveau de certains neurones peuvent, dès lors, être considérées comme des hormones dont les rôles sont vraisemblablement mul-

tiples : parmi ceux-ci nous avons mis en évidence une influence sur le fonctionnement normal des ovaires et sur la ponte.

(*) Séance du 23 juillet 1956.
(1) *Arch. Anat. Micr.*, 42, 1953, p. 112.
(2) *Arch. Zool. Exp. Gen.*, 92, 1955, p. 73.
(3) *Ann. Sc. Nat. Zool.*, (II), 14, 1953, p. 117.
(4) H. Herlant-Meewis, *Bull. Cl. Sc. Acad. Belgique*, 1955, p. 500.
(5) H. Herlant-Meewis, *Ann. Soc. R. Zool. Belg.*, 85, 1954, p. 119.
(6) B. Scharrer, *Zool. Anz.*, 113, 1936, p. 299.
(7) K. Schaefer, *Zool. Anz.*, 125, 1939, p. 195.

BIOLOGIE. — *Action* in vitro *du venin de l'araignée sud-américaine* « Loxosceles læta ». Note de M. **Jehan Vellard**, transmise par M. Maurice Caullery.

Le venin de *Loxosceles læta*, agent de l'aranéisme domicilaire sur la côte du Pacifique en Amérique du Sud, provoque, chez les animaux, une décharge d'histamine (1) avec nécrose locale, stases viscérales énormes et altérations sanguines profondes portant sur le plasma et les globules. Il était intéressant d'analyser son action *in vitro*.

Le venin ne possède aucune action coagulante sur le plasma fluoré. Des doses élevées de venin, 2 à 5 mg, après plusieurs heures d'incubation au bain-marie 37° C, retardent au contraire faiblement la coagulation de ce plasma par une solution de thrombine ou par un venin coagulant (*Bothrops neuwiedii meridionalis*).

Des doses identiques de venin, laissées de 2 à 5 h en contact avec un sérum de cheval, atténuent légèrement ses propriétés coagulantes. Dans les mêmes conditions, la gélatine est attaquée après 2 h au bain-marie 37° C; cette action est beaucoup plus nette après 24 h : remise à la glacière, la gélatine se coagule lentement et incomplètement. Les doses de venin inférieures à 1 mg sont peu actives.

Cette action protéasique se manifeste aussi sur le complément. En présence d'un système hémolytique (5 unités hémolytiques de sérum antimouton + 0,1 ml de suspension de globules de mouton à 5 %) et d'un milligramme de venin, la dose de complément nécessaire pour produire l'hémolyse passe de 0,2 ml (solution à 10 %), sans incubation préliminaire entre venin et complément, à 0,3 ml après 1 h d'incubation et 0,7 ml après 2 h d'incubation. Avec un excès de complément (0,5 ml), des petites doses de venin (0,01 à 0,02 mg) exercent un effet opposé, activant légèrement l'hémolyse.

Le même effet activant de petites doses de venin s'observe en présence de lécithine (0,1 mg) et de globules lavés de chien. Les doses de venin supérieures à 0,3 mg se sont montrées inactives.

Le venin seul n'a cependant pas d'action hémolytique directe sur les globules lavés de chien, de cheval ou de lapin. Au-dessus de 0,2 mg, il augmente au contraire la résistance globulaire vis-à-vis d'un système hémolytique sérum normal + venin de *Bothrops neuwiedii*.

Un sérum normal de chien ne devient pas hémolytique pour les globules homologues, en présence de venin de *Loxosceles*. L'addition postérieure d'un venin hémolytique (*Bothrops neuwiedii*) révèle une diminution de la capacité du sérum à former des hémolysines en présence de ce dernier venin et cette diminution est proportionnelle au temps d'incubation entre le sérum et le venin de *Loxosceles* (0,1 à 0,5 mg de venin de *Loxosceles*).

Cette action complexe du venin de *Loxosceles læta* sur l'hémolyse est analogue à celle des venins de serpent du type bothropique.

Le venin augmente aussi la résistance des globules rouges aux solutions hypotoniques et aux effets mécaniques. Cette action est plus marquée avec les globules de cheval qu'avec les globules de chien. La résistance croît avec la durée de l'incubation entre globules et venin. Dans une de nos expériences avec des globules lavés de cheval, l'hémolyse s'est produite pour des globules sans venin, avec une solution de NaCl à 3,6 ‰; après 1 h d'incubation entre venin et globules, elle a débuté avec une solution de titre de 2,8 ‰ et, après 6 h d'incubation, avec une solution à 2,4 ‰.

L'action protéasique et phosphatidasique, *in vitro*, du venin de *Loxosceles læta* est insuffisante pour expliquer les rapides et profondes altérations sanguines observées chez l'Homme et les animaux. Elle confirme les résultats expérimentaux obtenus chez ces derniers, d'un mécanisme indirect du venin *in vivo*.

(1) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 433.

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 7 mai 1956.)

Note présentée le 30 avril 1956, de M[me] *Catherine Popov*, Inhibition externe étudiée par la méthode électrocorticographique sur l'animal (Lapin) :

Page 2400, 1[re] ligne, *au lieu de* correspondent avant à l'inhibition, *lire* correspondent à l'inhibition.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juillet 1956

(*suite et fin*).

Organisation Européenne pour la recherche nucléaire (CERN). Premier rapport annuel 1955; 1 fasc. 29,5 cm.

Carte géologique de la Terminaison Occidentale de l'Anti-Atlas, région de Goulimine et du Dra-inférieur. Échelle 1/200 000e. Levés géologiques effectués par M. G. Choubert, 1938; 112 × 76 cm (présentée par M. Paul Fallot).

Chimie générale. Introduction à la chimie descriptive et à la chimie théorique moderne, par Linus Pauling, traduit par R. Pâris, 2e édition. Paris, Dunod, 1956; 1 vol. 24 cm.

Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et des navigateurs pour l'an 1958, publiée par le Bureau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars, 1956; 1 vol. 24,5 cm.

Inbjudningar till Doktorspromotionerna i Uppsala Universitets Aula. Torsdagen den 31 maj 1951. Lördagen den 31 maj 1952. Uppsala; 2 fasc. 23,5 cm.

First report. Organization, historical background, scientific research, teaching activities, publications of the Institute of Microbiology 1954-1956. Préface de Selman A. Waksman, Directeur; 1 fasc. 25,5 cm.

The biological effects of atomic radiation. A report to the public from a Study by the National Academy of Sciences. Summary reports from a Study by the National Academy of Sciences. National Research Council. Washington, 1956; 2 fasc. 28 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 SEPTEMBRE 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **JACQUES HADAMARD** signale la présence de M. **GRIGORE C. MOISIL**, Professeur à l'Université de Bucarest, Membre de l'Académie de la République populaire roumaine. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

M. **JOSEPH PÉRÈS** donne à l'Académie des informations sur le récent Congrès de Bruxelles.

« Le **IXe CONGRÈS INTERNATIONAL DE MÉCANIQUE APPLIQUÉE** s'est tenu à Bruxelles, du 5 au 13 septembre, dans les bâtiments de l'Université libre et sous la présidence du professeur Frans van den Dungen, qui est Correspondant de notre Académie.

Ce Congrès a eu un très grand succès : environ 800 participants, de 29 pays différents et 500 communications. La participation française a été notable : 80 inscrits dont plus de la moitié étaient effectivement présents à Bruxelles. A la liste précédemment publiée des délégués de l'Académie, il convient d'ajouter le nom du professeur Sackmann, de l'Université de Strasbourg, qui a pris part aux travaux du Congrès ainsi que plusieurs des chercheurs qu'il dirige. L'une des quatre conférences générales du Congrès avait été confiée à notre jeune et distingué Collègue Paul Germain, professeur à l'Université de Lille, qui dirige aussi un groupe de recherches à l'ONERA. Son exposé, sur les développements théoriques récents de l'Aérodynamique des grandes vitesses, dominait parfaitement la question et a été très apprécié pour sa clarté et son élégance.

L'Union internationale de Mécanique théorique et appliquée a tenu, pendant le Congrès, une Assemblée générale. Mes fonctions au bureau de cette Union arrivaient à leur terme et j'ai le grand plaisir d'y être remplacé par notre excellent Confrère Maurice Roy qui devient Secrétaire de l'Union.

Tous les participants au Congrès de Bruxelles ont pu en apprécier la parfaite organisation que dirigeait M. Jean Vandenkerckove. Ils ne peuvent oublier la cordialité de l'accueil de nos collègues et amis belges.

M. **René Fabre** rend compte des travaux du **XVe Congrès international de Chimie analytique** qui vient de se tenir à Lisbonne. La délégation française qu'il présidait a été très sensible à la cordialité de l'accueil des chimistes portugais. Plusieurs conférences générales ont été confiées à des Membres de cette délégation dont les communications ont été très remarquées.

M. **Umberto d'Ancona** adresse en hommage à l'Académie ses Ouvrages intitulés : *Elementi di Biologia generale* et *Trattato di Zoologia*, et une collection de tirages à part de ses travaux de Zoologie.

DÉSIGNATIONS.

M. **Albert Caquot** est désigné à nouveau pour faire partie du Conseil de perfectionnement de l'**École polytechnique** pendant les trois prochaines années scolaires.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de l'organisation d'un **Congrès national des sciences médicales** qui se tiendra à Bucarest, du 25 au 30 novembre 1956.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Éphémérides nautiques pour l'an* 1957. Ouvrage publié par le Bureau des Longitudes spécialement à l'usage des marins ;

2° *Leçons sur les principes topologiques de la théorie des fonctions analytiques professées à la Sorbonne et à l'Université de Cernauti*, par Simion Stoïlow. Deuxième édition ;

3° *L'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques*. Actes de la Conférence internationale de Genève, août 1955. Volume I : *Besoins du monde en énergie et rôle de l'énergie nucléaire*. Volume XV : *Les isotopes radioactifs et les produits de fission dans la recherche et l'industrie*.

ALGÈBRE. — *Conditions graphiques pour que l'argument de chacune des racines d'une équation algébrique soit compris entre* $(\pi/2)+\mu$ *et* $(3\pi/2)-\mu$. Note de M. **Dusan Mitrović**, présentée par M. Joseph Pérès.

Soit l'équation

(1) $$f(z)=a_n z^n+a_{n-1}z^{n-1}+\ldots+a_1 z+a_0=0,$$

où tous les coefficients sont réels et a_n positif. Considérons a_1 et a_0 comme des variables ξ et η et posons

(2) $$z=\rho\, e^{i\left(\frac{\pi}{2}+\mu\right)}=-\rho\sin\mu+i\rho\cos\mu=-\rho\zeta+i\rho\sqrt{1-\zeta^2},$$

avec $0\leqq\mu\leqq\pi/2$ et $0\leqq\zeta\leqq 1$. De (1) nous déduisons

(3) $$\xi=\sum_{j=2}^{j=n}a_j\varphi_j(\zeta)\,\rho^{j-1};\qquad \eta=-\rho^2\sum_{j=2}^{j=n}a_j\varphi_{j-1}(\zeta)\,\rho^{j-2}$$

où les fonctions $\varphi_j(\zeta)$ sont des polynomes en ζ qui s'obtiennent de proche en proche à l'aide de la relation

(4) $$\varphi_j(\zeta)=-[2\zeta\,\varphi_{j-1}(\zeta)+\varphi_{j-2}(\zeta)],$$

avec $\varphi_0(\zeta)=0$; $\varphi_1(\zeta)=1$. *Ces fonctions* $\varphi_j(\zeta)$ *peuvent être calculées une fois pour toutes*; il en résulte que les polynomes en ρ de (3) s'écrivent immédiatement.

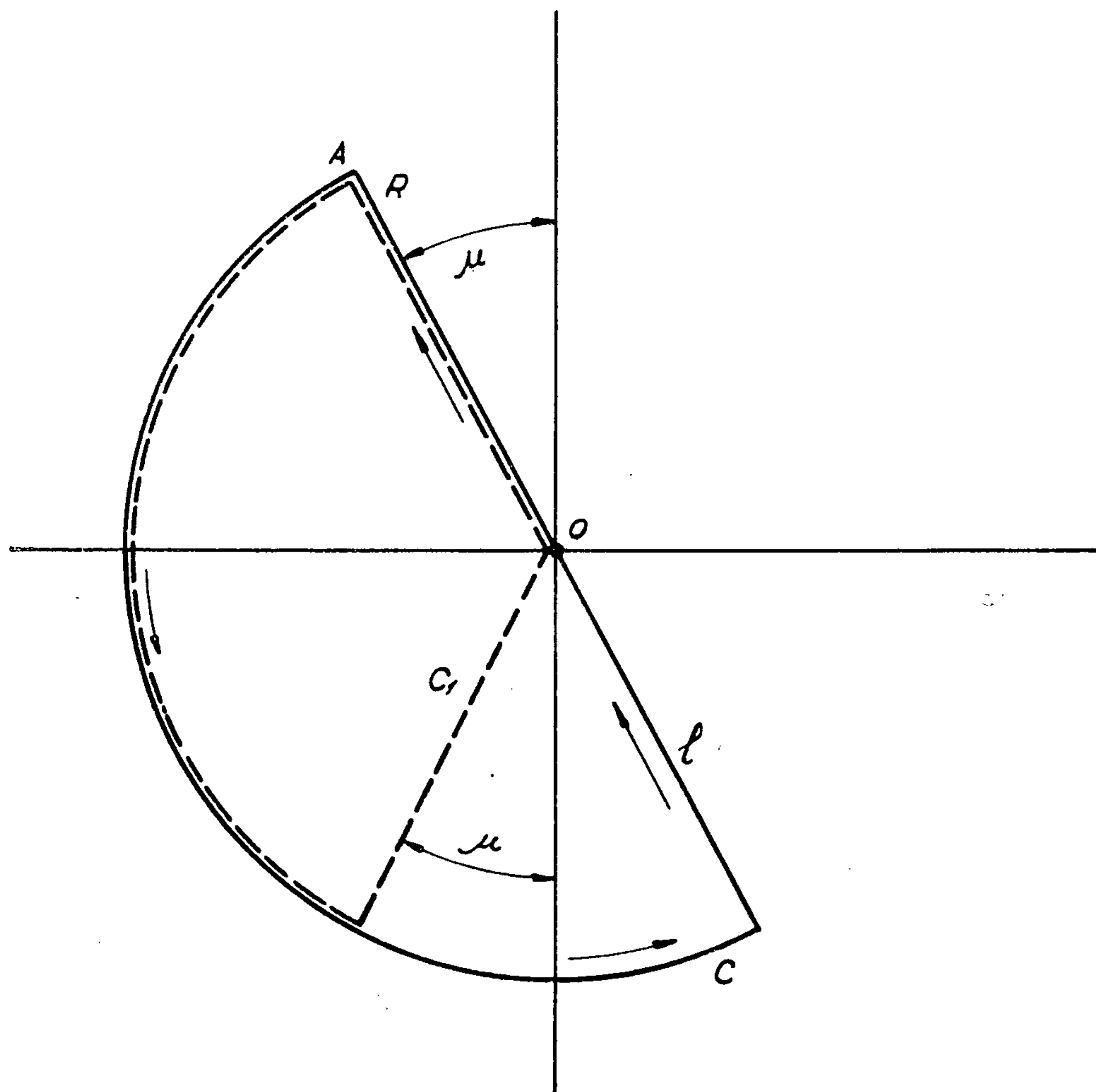
Considérons alors les deux contours fermés C et C_1 (*fig.* 1) où le rayon R est infiniment grand; si toutes les racines de (1) sont dans le domaine D limité par C elles sont nécessairement dans celui limité par C_1.

Admettons que $f(z)$ ne s'annule pas sur ces contours; $f(z)$ étant holomorphe dans D + C, il résulte du théorème de Cauchy que toutes les racines de (1) seront dans D si la variation de l'argument de $f(z)$, lorsque z décrit la droite l dans le sens indiqué sur la figure, est $n\pi$. Pour vérifier cette condition posons $z=-\rho\zeta+i\rho\sqrt{1-\zeta^2}$ dans $f(z)$, grâce à (3) on obtient :

(5) $$f(-\rho\zeta+i\rho\sqrt{1-\zeta^2})=a_0-\eta+(a_1-\xi)(-\rho\zeta+i\rho\sqrt{1-\zeta^2}).$$

Dans le plan $O\xi\eta$ supposons construites les droites $\eta=a_0$ et $\xi=a_1$. Lorsque ρ varie, le point P de coordonnées ξ et η données par (3), décrit une courbe (Γ) qui passe par l'origine. Les nombres $a_0-\eta$ et $a_1-\xi$ étant réels on déduit de (5) la variation totale de l'argument de $f(z)$ par simple inspection des intersections de (Γ) et des droites précitées; on voit en particulier que pour que cette variation soit égale à $n\pi$ il faut que le nombre total des points d'intersection soit $2n-1$ (ou $2n-2$ dans des cas spéciaux). En raison des degrés des équations (3) cela signifie que ne sont pas permis les points d'intersection

entraînant une variation négative de l'argument de $f(z)$. On sait d'autre part ([1]) que toutes les racines seront dans le domaine D_1 intérieur à C_1 si la variation de cet argument, lorsque z décrit la demi droite OA, est $n(\pi/2 + \mu)$.



En tenant compte de la discussion précédente relative à C, il en résulte qu'il suffit de construire la branche de la courbe (Γ) correspondant à ρ positif. D'où, finalement, les conditions nécessaires et suffisantes suivantes, de vérification graphique aisées :

L'argument de chacune des racines de l'équation (1) *sera compris entre* $(\pi/2) + \mu$ et $(3\pi/2) - \mu$, *si le point* $M(a_1, a_0)$ *se trouve dans le premier quadrant et si lorsque* ρ *varie de zéro à* $+\infty$ *la courbe* (Γ) *de représentation paramétrique* (3), *traverse alternativement les droites :* $\eta = a_0$; $\xi = a_1$; *la droite* $\eta = a_0$ *étant traversée la première et le nombre total des points d'intersection étant égal à m où m est le plus grand nombre entier satisfaisant à l'inégalité :*

$$m\frac{\pi}{2} + \frac{1-(-1)^m}{2}\mu < n\left(\frac{\pi}{2} + \mu\right), \tag{6}$$

$\mu = 0$ redonne un résultat que nous avons déjà obtenu ([2]).

$\mu = \pi/2$ entraîne $m = 2(n-1)$; on obtient alors les conditions pour que (1) ait toutes ses racines réelles négatives. Le nombre entier m est tel que :

$$n - 1 \leq m \leq 2(n-1).$$

La méthode proposée ici est intéressante dans l'analyse et la synthèse des systèmes asservis et des amplificateurs à contre réaction ; $\zeta = \sin\mu$ est le coefficient d'amortissement. Dans ce champ d'application la méthode peut être même utile pour l'évaluation approximative des racines réelles et complexes.

(1) LEONARD, *Archiv für Elektrotechnik*, Bd. 39, Heft 2-3, 1948, p. 100.
(2) D. MITROVIĆ, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1177.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le comportement à l'infini des solutions d'une équation linéaire aux dérivées partielles du second ordre.* Note de M. **JEAN-MARIE BLONDEL**, présentée par M. Joseph Pérès.

On étudie, pour $x \to +\infty$ et $y > 0$ fixe, le comportement de $z(x, y)$ définie par

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x\, \partial y} + A(x, y) z = 0; \qquad z(x, 0) = \varphi(x); \qquad z(0, y) = \psi(y),$$

où A, φ, ψ sont des fonctions données, astreintes à certaines conditions. Des résultats exposés dans une Note antérieure, on déduit l'étude du cas $x \to +\infty$, $y < 0$.

1. On suppose, dans toute cette Note, que :

$$0 < \alpha < A(x, y) < \beta \qquad (\alpha, \beta = \text{const.}).$$

On dira que $A \in H$ si $A \in C^1$ et si de plus A satisfait à l'une ou l'autre des conditions *a* ou *b* :

a. $\quad \dfrac{\partial A}{\partial x} \leqq 0 \quad$ ou plus généralement $\quad \displaystyle\int_0^{+\infty} \sup_{0 \leqq y \leqq Y} \left[\frac{\partial A}{\partial x}\right]^+ dx < \alpha;$

b. $\quad \dfrac{\partial A}{\partial y} \geqq 0 \quad$ ou plus généralement $\quad \displaystyle\int_0^{Y} \sup_{x \geqq 0} \left[\frac{\partial A}{\partial y}\right]^- dy < \frac{\alpha^2}{\beta}.$

De même, on dira que $A \in K$ si $A \in C^1$ et si de plus A satisfait à l'une ou l'autre des conditions *c* ou *d* :

c. $\quad \dfrac{\partial A}{\partial y} \leqq 0 \quad$ ou plus généralement $\quad \displaystyle\int_0^{Y} \sup_{x \geqq 0} \left[\frac{\partial A}{\partial y}\right]^+ dy < \alpha;$

d. $\quad \dfrac{\partial A}{\partial x} \geqq 0 \quad$ ou plus généralement $\quad \displaystyle\int_0^{+\infty} \sup_{0 \leqq y \leqq Y} \left[\frac{\partial A}{\partial x}\right]^- dx < \frac{\alpha^2}{\beta}.$

Notons que $H \cap K$ n'est pas vide.

2. On a d'abord les résultats suivants :

THÉORÈME 1. — *Si* $|\varphi'|$ *est bornée et* $\in L^2$ *sur* $[0, +\infty[$; *si* $\psi \in C^0$ *sur* $[0, Y]$; *si enfin* $A \in H$; *alors* $|\partial z/\partial x|$ *est bornée pour* $x \geqq 0$, $y \in [0, Y]$.

Si de plus φ'' existe et est bornée pour $x \geqq 0$, alors $\partial z/\partial x \to 0$, quand $x \to +\infty$, presque uniformément en $y \in [0, Y]$. Ceci est à entendre au sens du théorème d'Egoroff (1). On peut prélever, sur $[0, Y]$, un ensemble, de mesure

aussi petite qu'on voudra, et tel que, sur son complémentaire, il y ait convergence uniforme en y.

THÉORÈME 2. — *Si* $\varphi \in L^2$ *sur* $[0, +\infty[$; *si* $\psi \in C^1$ *sur* $[0, Y]$; *si* $|\partial z/\partial x|$ *est bornée pour* $x \geqq 0$, $y \in [0, Y]$; *si enfin* $A \in K$; *alors* $|z|$ *est bornée pour* $x \geqq 0$, $y \in [0, Y]$. *De plus*, $z \to 0$, *quand* $x \to +\infty$, *presque uniformément en* $y \in [0, Y]$.

3. A l'aide de ces deux théorèmes, on étudie le comportement de $z(x, y)$ quand on fait d'autres hypothèses sur φ et ψ. On utilise la formule (1), valable si $\varphi \in C^1$ sur $[0, +\infty[$ et $\psi \in C^1$ sur $[0, Y]$:

$$(1)\qquad z(x, y) = z(0, 0)\,Z(0, 0; x, y) + \int_0^x Z(u, 0; x, y)\,\varphi'(u)\,du + \int_0^y Z(0, v; x, y)\,\psi'(v)\,dv.$$

où $Z(u, v; x, y)$ représente la solution de l'équation : $\partial^2 Z/\partial u \partial v + A(u, v)Z = 0$, répondant aux conditions limites : $Z = +1$ le long de chacune des droites $u = x$, $v = y$. On montre d'abord que, si $|u - x| \to \infty$ avec $|v - y|$ bornée, la croissance de $Z(u, v; x, y)$ est au plus exponentielle. On prend $\varphi(x) = e^{-x^2}$; $\psi(y) = 1$. Du théorème 2 on déduit que $|Z(0, 0; x, y)|$ est bornée pour $x \geqq 0$, $y \in [0, Y]$. Cela s'étend à $Z(u, v; x, y)$ pour $x \geqq u$, $y - v \in [0, 1/2\,Y]$. On utilise la relation d'échange : $Z(u, v; x, y) \equiv Z(x, y; u, v)$. On aboutit au :

THÉORÈME 3. — *Si* $\varphi \in C^1$ *sur* $[0, +\infty[$, *avec* $\varphi' \in L^1$ *sur* $[0, +\infty[$; *si* $\psi \in C^1$ *sur* $[0, 1/2\,Y]$; *si enfin* $A \in H \cap K$; *alors* $|z(x, y)|$ *est bornée pour* $x \geqq 0$, $y \in [0, 1/2\,Y]$.

4. Si $A \in H \cap K$, on a : $\lim\limits_{x \to +\infty} [Z(0, 0; x, y) - Z(u, 0; x, y)] = 0$ presque uniformément en $y \in [0, Y]$, quel que soit u fini > 0. D'où :

THÉORÈME 4. — *Sous les mêmes hypothèses que celles du théorème* 3, $\lim\limits_{x \to +\infty} \varphi(x) = l$ *existe, et* : $\lim\limits_{x \to +\infty} [z(x, y) - l Z(0, 0; x, y)] = 0$, *presque uniformément en* $y \in [0, 1/2\,Y]$.

5. Le théorème IV ramène à l'étude de $Z(0, 0; x, y)$. Le comportement de cette fonction est connu dans certains cas :

Celui où $A(x, y) \equiv B(x)\,C(y)$. Alors

$$Z(0, 0; x, y) \equiv J_0\left[2\sqrt{\int_0^x B(u)\,du \int_0^y C(v)\,dv}\right] \qquad (J_0 = \text{fonction de Bessel}).$$

Celui où A est fonction, à la fois continue et à variation bornée sur $[0, +\infty[$, du seul produit $xy = X$. Dans ce cas, comme dans le précédent, on a

$$Z(0, 0; x, y) = O\left(\frac{1}{\sqrt[4]{xy}}\right) \qquad \text{pour } x \to +\infty \quad \text{et} \quad y > 0.$$

Celui où $A(x, y)$ tend vers une fonction limite $A^*(y)$ pour $x \to +\infty$, avec $|A(x, y) - A^*(y)|$ majorée par une fonction de x seul, qui est $\in L^1$ sur $[0, +\infty[$. Dans ce cas $Z(0, 0; x, y) \to 0$ pour $x \to +\infty$ avec $y > 0$.

6. Signalons que l'étude du comportement de $z(x, y)$ quand $x \to +\infty$ avec $y < 0$ est plus facile. Si φ et ψ restent toutes deux comprises entre deux constantes $> \sup[0, (1/2)z(0, 0)]$, alors $z(x, y) \to +\infty$ exponentiellement. On suppose ici $\varphi(x)$ définie pour $x \geq 0$ et $\psi(y)$ définie pour $-Y \leq y \leq 0$, avec $\varphi(0) = \psi(0) = z(0, 0)$. On le déduit des résultats exposés antérieurement. [Comportement des solutions d'une équation linéaire du second ordre, au voisinage d'une singularité d'un coefficient ([2])].

([1]) *Comptes rendus*, 152, 1911, p. 244.
([2]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 981.

GÉOMÉTRIE. — *Sur le dernier théorème de géométrie de Poincaré.* Note de M. **Aurel Wintner**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Il y a en Analyse une classe de théorèmes qui, bien que théorèmes d'existence dans leur énonciation courante, ne sont en fait que des cas limites de certaines informations relatives à des constantes universelles qui dépendent d'un paramètre et se conduisent d'une façon déterminée quand ce paramètre tend vers sa valeur critique.

L'exemple classique d'un tel cas est le théorème des nombres premiers de Hadamard et de la Vallée Poussin, si on le considère comme cas limite d'un énoncé précis des inégalités de Tchebychef en fonction de constantes universelles appartenant à certaines classes de séries de Dirichlet ([1]) (ici le paramètre est T, si les séries de Dirichlet ne s'annulent pas sur le segment $-T < t < T$ de la droite $\sigma = 1$, et la valeur critique, celle qui conduit au théorème même des nombres premiers, s'ensuit quand $T \to \infty$). Ainsi que je l'ai fait remarquer il y a quelque temps, il y a une précision correspondante apportée au critérium de Tauber nécessaire et suffisant pour la convergence d'une série infinie ([2]). L'exemple suivant d'une manifestation du même principe est particulièrement instructif puisqu'elle fait disparaître l'hypothèse « dynamique » dans le dernier théorème de géométrie de Poincaré, en le réduisant à une proposition d'ordre topologique, à savoir l'existence d'un point fixe.

A désignant l'anneau orienté $1 \leq |z| \leq 2$, soit β un homomorphisme donné de A sur lui-même; supposons que aussi bien la frontière extérieure $E(|z| = 2)$ que la frontière intérieure $F(|z| = 1)$ de A, soient invariantes par β et que l'orientation du déplacement effectué par β sur E soit positive alors que l'orientation du déplacement effectué par β sur F est choisie négative.

Si P et Q désignent deux points de A, soit $|P - Q|$ leur distance euclidienne. Choisissons l'image $P^* = \beta P$ de P pour point Q, et *désignons par* $d = d(\beta)$ *le minimum de* $|P - P^*|$ *quand* P *varie sur* A.

Supposons pour simplifier que la transformation β soit continument différentiable [en termes de sa représentation cartésienne : $x^* = x^*(x, y)$, $y^* = y^*(x, y)$, où P : $z = x + iy$ et P^* : $z^* = x^* + iy^*$], et désignons par $j = j(P)$ la valeur absolue du Jacobien $\partial(x^*, y^*)/\partial(x, y)$. Le théorème de Poincaré (³), dont la démonstration est due à G. D. Birkhoff (⁴), établit que β doit avoir un point fixe dans A si β conserve les aires ($j(x, y) \equiv 1$).

Ne supposons pas, maintenant, que β conserve les aires et désignons par $m = m(\beta)$ le maximum de $|j(P) - 1|$ quand P décrit A. Alors *il existe une fonction universelle* $\varphi = \varphi(m)$ qui est non négative pour $m \geqq 0$, nulle si $m = 0$, et possède les propriétés suivantes : d'une part $\varphi(m) \to 0$ quand $m \to 0$, et d'autre part $d(\beta) \leqq \varphi(m)$ est vérifié pour $m = m(\beta)$ arbitraire.

Le théorème d'existence du point fixe de Poincaré-Birkhoff est un cas limite de ce résultat plus général. En fait, l'hypothèse de la conservation des aires et l'existence d'un point fixe équivalent à $m = 0$ et $d(\beta) = 0$ respectivement. Cette généralisation se lit entre les lignes dans la démonstration du théorème classique, ce qu'une lecture attentive révèle.

(1) E. LANDAU, *Göttinger Nachr.*, 1932, p. 515-527.

(2) A. WINTER, *Comment. Math. Helvt.*, 20, 1947, p. 216-224.

(3) H. POINCARÉ, *Œuvres*, 6, p. 499-538.

(4) *Bull. Soc. Math. France*, 42, 1914, p. 1-12; *cf.* B. DE KERÉKJARTÓ, *Szeged Acta*, 4, 1929, p. 99-102.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Détermination expérimentale des coefficients de frottement locaux dans un canal cylindrique à section droite quelconque.* Note (*) de M. **Paul Gelin**, présentée par M. Francis Perrin.

Extension au cas d'un canal quelconque de formules valables pour un canal de de section circulaire. Vérifications expérimentales.

Dans un canal cylindrique de section droite quelconque où s'écoule un fluide incompressible, les régimes permanents et uniformes correspondant à des nombres de Reynolds assez élevés, comportent une couche limite laminaire très mince où la répartition des vitesses est représentée par la loi linéaire :

$$u = \frac{u_*^2}{\nu} y, \tag{1}$$

où ν est la viscosité cinématique du fluide; u la vitesse à distance y de la paroi; u_* la vitesse de frottement.

Si, de plus, la section droite du canal est circulaire, les résultats expérimentaux classiques montrent :

— que la répartition des vitesses dans la zone turbulente est représentée par une relation de la forme

$$u = A + B \log y \tag{2}$$

— et qu'au point T défini par l'intersection des deux courbes (1) et (2), la vitesse u_T vérifie la relation

$$u_T = N u_*, \tag{3}$$

où N est une constante indépendante du nombre de Reynolds et égale à 11,6. Au point T l'élimination entre (1) et (3) de u_* montre que le nombre de Reynolds $\mathcal{R}_T = u_T y_T/\nu$ (formé avec la vitesse u_T à la distance y_T) vérifie la relation

$$\mathcal{R}_T = N^2. \tag{4}$$

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec un canal à section non circulaire généralisent la relation (2) à cette configuration avec une précision remarquable; la relation (2) représente alors la répartition des vitesses le long d'une courbe quelconque du réseau orthogonal à celui des isovitesses, y étant la distance curviligne à la paroi et les coefficients A et B des fonctions de l'abscisse curviligne sur le contour au point d'intersection de la courbe considérée.

La couche limite ayant une épaisseur partout négligeable devant les rayons de courbure de paroi, nous avons admis que le nombre de Reynolds $\mathcal{R}_T$, qui caractérise son équilibre, garde la même valeur que dans le cas d'un contour circulaire et vérifie donc la relation (4). L'élimination de u_T et y_T entre les relations (1), (2) et (4) donne la relation

$$N u_* = A + B \log \frac{N\nu}{u_*} \tag{5}$$

qui exprime la vitesse de frottement u_* en fonction des coefficients mesurés A et B. Nous avons vérifié l'hypothèse précédente par deux de ses conséquences :

— L'intégrale du coefficient de frottement le long du contour donne un coefficient moyen voisin de celui que l'on déduit des mesures de perte de charge.

— Lorsque le contour est chauffant, les coefficients d'échange de chaleur mesurés le long de celui-ci confirment ceux que l'on déduit de l'analogie de Reynolds quand on prend précisément pour coefficients de frottement les valeurs déduites de la relation (5).

(*) Séance du 10 septembre 1956.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Formation d'un remous au bord d'attaque d'un profil d'aile.* Note de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

Un schéma d'écoulement autour d'un profil d'aile sous incidence notable est proposé pour limite de l'écoulement d'un fluide dont la viscosité tend vers zéro.

1. L'observation de l'écoulement autour d'un profil à bord d'attaque fortement courbé montre que la couche limite décolle près de ce bord d'attaque dès que l'incidence est notable. Elle recolle, souvent et c'est le cas considéré, sur l'extrados en enfermant un remous fortement rotationnel.

Le phénomène dépend peu du nombre de Reynolds à incidence constante et ne semble pas compatible avec l'hypothèse d'une limite conforme au schéma de Joukowsky lorsque la viscosité tend vers zéro. Il y a donc lieu de rechercher un autre schéma limite d'écoulement d'un fluide parfait comportant la représentation du remous observé.

2. Si la viscosité est évanescente, ses effets se concentrent sur le profil ainsi qu'au sein et à la frontière du remous. La fonction de courant ψ satisfait, lorsque le fluide est incompressible, à l'équation

$$\psi_y \frac{\partial}{\partial x}(\Delta\psi) - \psi_x \frac{\partial}{\partial y}(\Delta\psi) = \nu\Delta\Delta\psi,$$

où ν est la viscosité cinématique.

Il n'est pas mis en doute que la solution soit $\Delta\psi = 0$, qui annule les deux membres, à l'extérieur du remous où l'écoulement est, classiquement, irrotationnel. Par contre, l'écoulement est rotationnel dans le remous mais la solution, qui doit annuler le premier membre pour $\nu = 0$, doit annuler aussi le second membre pour que les effets de la viscosité ne s'accumulent pas dans le remous entretenu. Elle est alors $\Delta\psi = \text{const.}$ et correspond à un rotationnel constant.

L'équation de Bernoulli se complique d'une fonction linéaire de ψ qui est nulle au point de recollement et par suite sur toute la frontière. A la traversée de celle-ci, la continuité de pression entraîne donc la continuité de vitesse et l'absence d'une nappe de tourbillons.

3. L'application n'est faite ci-après qu'à des profils présentant un dièdre au bord d'attaque à l'arête duquel le remous prend naissance. Pour simplifier les formules, il est en outre admis que le profil est symétrique.

Soit $Z(\theta)$ la transformation conforme faisant correspondre l'extérieur du profil à l'intérieur du cercle de rayon 1 dans le plan de $e^{i\theta}$,

$$Z = x + iy, \qquad \theta = \omega + i\tau.$$

Le bord d'attaque et le bord de fuite correspondent respectivement à $\theta = 0$ et $\theta = \pi$.

Le potentiel complexe de l'écoulement à l'extérieur du remous R est défini, à un facteur près par

$$F = \iint_R \left[\frac{-2\cos\omega_0 \operatorname{sh}\tau_0}{\operatorname{ch} 2\tau_0 - \cos 2\omega_0} \frac{\cos(\theta+\alpha)}{\sin\alpha} + \frac{\operatorname{sh} 2\tau_0}{\operatorname{ch} 2\tau_0 - \cos 2\omega_0}\theta + i \ln \frac{\sin\dfrac{\theta - \omega_0 - i\tau_0}{2}}{\sin\dfrac{\theta - \omega_0 + i\tau_0}{2}} \right] dx_0\, dy_0.$$

Il est obtenu par superposition intégrale de champs d'écoulement avec circulation en présence d'un tourbillon isolé d'intensité 2π, la circulation et l'intensité de la vitesse à l'infini étant telles que la condition de Joukowsky soit satisfaite au bord d'attaque comme au bord de fuite.

L'intégration peut être faite dans le plan τ, ω, après le changement de variables

$$dx_0\, dy_0 = \left| \frac{dz}{d\theta} \right|_0^2 d\tau_0\, d\omega_0.$$

4. La vitesse à l'infini est déterminée par sa conjuguée :

$$\overline{V}_\infty = \frac{F_\theta(\tau = 0)}{Z_\theta(\tau = 0)} = \frac{e^{-i\alpha}}{\sin\alpha} \iint_R \frac{2\cos\omega_0 \operatorname{sh}\tau_0}{\operatorname{ch} 2\tau_0 - \cos 2\omega_0} \left| \frac{dz}{d\theta} \right|_0^2 d\tau_0\, d\omega_0.$$

Elle est finie, car l'élément d'intégration est fini lorsque le dièdre de bord d'attaque est nul, et il devient infini moins vite que l'inverse du carré de la distance à l'arête lorsque ce dièdre n'est pas nul.

Par contre, la vitesse au bord d'attaque devient infinie lorsque le dièdre est nul. L'application au segment rectiligne mince montre d'ailleurs qu'il doit subsister une succion au bord d'attaque, car la résultante des efforts reste, en l'absence de singularité nouvelle à l'infini, normale à la vitesse à l'infini.

5. La frontière du remous R doit être telle que la vitesse V, dont la conjuguée est $\overline{V} = F_z = F_\theta / Z_\theta$, en chacun de ses points lui soit tangente. Ceci établit une condition intégrale compliquée, qui n'est pas écrite, car la méthode de résolution proposée ne l'exploite pas.

6. L'image du domaine R dans le plan de $e^{i\theta}$ est, en première approximation, un cercle orthogonal au cercle correspondant à θ réel en $\theta = 0$. Le rayon de ce cercle peut être déterminé de manière que la vitesse V soit nulle au second point d'intersection.

La vitesse, en un point de cette première approximation de la frontière ou en un point extérieur voisin, peut être calculée. Sa direction fournit le moyen de tracer une seconde approximation de la frontière.

Il est aussi possible d'utiliser l'expression de F pour déterminer la ligne de courant $\psi = 0$ qui peut être retenue pour seconde approximation.

7. Pour chaque approximation, il est plus commode de fixer le domaine R et par conséquent le point de recollement en $\theta = \omega_1$, et de calculer l'incidence α

qui lui correspond, par l'équation

$$[\operatorname{cotg}\alpha + \operatorname{cotg}\omega_1]\iint_R \frac{2\cos\omega_0 \operatorname{sh}\tau_0}{\operatorname{ch}2\tau_0 - \cos 2\omega_0}\left|\frac{dz}{d\theta}\right|_0^2 d\tau_0\, d\omega_0$$

$$= \iint_R \left[\frac{-\operatorname{sh}2\tau_0}{\sin\omega_1[\operatorname{ch}2\tau_0 - \cos 2\omega_0]} + \frac{\operatorname{sh}\tau_0}{\operatorname{ch}\tau_0 - \cos(\omega_1 - \omega_0)}\right]\left|\frac{dz}{d\theta}\right|^2 d\tau_0\, d\omega_0.$$

Le calcul est simplifié pour le segment mince, par l'expression du Jacobien de la transformation

$$\left|\frac{dz}{d\theta}\right|^2 = \frac{\operatorname{ch}2\tau_0 - \cos 2\omega_0}{2}.$$

8. La superposition d'un écoulement uniforme, parallèle aux génératrices de l'aile cylindrique admettant le profil pour section droite, fournit un schéma d'écoulement autour d'une aile infinie dérapée. La généralisation du schéma à une aile en delta de flèche modérée est plus complexe. Pour l'aile en delta à très grande flèche, un système de nappes de tourbillons s'appuyant sur les deux bords d'attaque fournit un schéma plus conforme aux observations.

THERMODYNAMIQUE. — *Conductibilité thermique des mélanges d'air et de gaz carbonique*. Note de M. **André Dognin**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Dans cette étude, nous nous sommes proposé de mesurer les conductibilités thermiques des mélanges binaires composés d'air et de gaz carbonique. Nos résultats expérimentaux peuvent être représentés avec une bonne approximation par deux formules :

— l'une est celle de A. Wassiljewa ([1]), dont les coefficients ont été calculés par A. L. Lindsay et L. A. Bromley ([2]).

— l'autre est une formule quadratique à un seul coefficient.

Pour mesurer les conductibilités, nous employons la méthode du fil chaud. La cellule de conductibilité est un cylindre percé dans un bloc de laiton. Un fil de platine, tendu le long de l'axe de ce cylindre, est placé dans une branche d'un pont de Wheastone. Nous faisons varier la température θ_c, du bloc de laiton et notons, pour chaque mélange étalon, la variation de la résistance R_c de la cellule en fonction de θ_c.

Un calcul approximatif montre que les effets du rayonnement et de la convection sont faibles devant celui de la conduction. Tenant compte de ce seul phénomène, on peut écrire :

$$R' I^2 = J k \lambda_m (\theta_f - \theta_c)$$

avec

$R' = R_c/l$ (l est la longueur du fil de platine en centimètres) ;

I, intensité de courant dans R_c;
k, coefficient de la cellule,
θ_f, température moyenne du fil;
λ_m, conductibilité du mélange à la température $\theta = (\theta_f + \theta_c)/2$.

A partir des mesures nous avons calculé k pour l'air et le gaz carbonique dont nous connaissons les conductibilités; nous avons remarqué que k varie, en fonction de θ_f, suivant une droite de faible pente. Cette variation est due aux pertes par les bouts de la cellule, et pour une très faible part, au rayonnement et à la convection. Ceci nous permet donc d'étalonner la cellule en fonction de θ_f. Il est ensuite immédiat, connaissant R_c et θ_c, de calculer la conductibilité d'un mélange. Nous avons ainsi mesuré les conductibilités des mélanges d'air et de gaz carbonique entre 20 et 70° C. Nous portons dans un tableau les valeurs obtenues à $\theta = 40$° C.

Ensuite nous avons utilisé la formule de Wassiljewa qui s'écrit :

$$\text{(A)} \qquad \lambda = \frac{\lambda_1}{1 + A_{12} X_2} + \frac{\lambda_2}{1 + \dfrac{A_{21}}{X_2}}$$

avec
λ_1, λ_2, conductibilités de l'air et du gaz carbonique;
X_2, rapport moléculaire du gaz carbonique à l'air.
Nous calculons les deux coefficients A_{12} et A_{21} par la formule de Lindsay et Bromley :

$$A_{12} = \frac{1}{4}\left\{1 + \left[\frac{\mu_1}{\mu_2}\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{0,75} \frac{1 + \dfrac{S_1}{T}}{1 + \dfrac{S_2}{T}}\right]^{\frac{1}{2}}\right\}^2 \frac{1 + \dfrac{S_{12}}{T}}{1 + \dfrac{S_1}{T}}$$

μ_1, μ_2, viscosités de l'air et du gaz carbonique;
M_1, M_2, masses moléculaires de l'air et du gaz carbonique;
S_1, S_2, constantes de Sutherland de l'air et du gaz carbonique;
$S_{12} = (S_1 S_2)^{1/2}$, constante de collision.

A 40° C on obtient $A_{12} = 1,26$ et $A_{21} = 0,76$.

Les valeurs calculées par la formule (A) sont portées dans le tableau. On voit qu'elles concordent avec l'expérience à 1/400e près.

Enfin nous avons utilisé la formule quadratique suivante :

$$\text{(B)} \qquad \lambda = \lambda_1 x_1^2 + \lambda_2 x_2^2 + \lambda_{12} x_1 x_2,$$

où les x sont les fractions moléculaires de l'air et du gaz carbonique.

λ_1 et λ_2 sont les conductibilités de l'air et du gaz carbonique, λ_{12} est une constante.

A 40° C nous avons trouvé $10^7 . \lambda_{12} = 1040$ cal/cm.s °C, et les valeurs de λ calculées, pour cette température, à l'aide de la formule (B) sont portées dans

le tableau. Elles concordent avec l'expérience à 1/500e près. Entre 20° et 70° C λ_{12} peut être représenté par la relation

$$10^7\lambda_{12} = 4{,}3\,\theta + 869.$$

Enfin signalons que (B) permet de calculer les pentes des tangentes aux deux extrémités de la courbe $\lambda = f(x_2)$ ce qui permet de tracer cette dernière avec précision.

x_2.	$10^7\lambda_{exper}$ à 40°C [cal/cm s (°C)].	$10^7\lambda_{calc}$ à 40°C Formule (A).	Formule (B).
0,000	654	654	654
0,199	603	602	602
0,408	550	551	551
0,500	528	529	529
0,604	505	506	506
0,806	462	463	462
1,000	423	423	423

Pour terminer, nous pouvons noter que les formules (A) et (B) concordent à 0,5 % près, avec nos expériences, entre 20°C et 70°C.

(1) *Physikal. Z.*, 5, 1904, p. 737.
(2) A. L. Lindsay, L. A. Bromley, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1508.

POLARIMÉTRIE. — *L'action du chlorure de lithium dans l'eau ordinaire et dans l'eau lourde sur la vitesse de mutarotation de certains « oses ».* Note de M. **Jacques Nicolle** et Mme **Feiga Weisbuch**, présentée par M. Marcel Delépine.

Comme suite à de précédentes expériences (1), (2), (3) nous avons étudié l'action de LiCl en solution dans H_2O et D_2O sur la vitesse de la mutarotation de plusieurs sucres de la série des « oses ».

L'eau lourde dont nous disposions était à la concentration de 99 % minimum (4) et les mesures polarimétriques furent pratiquées à la température de 19°C en nous servant de la raie Hg 5461.

Le calcul de la constante K de mutarotation a été établi au moyen de la formule classique $K = k_\alpha + k_\beta = 1/(t_2 - t_1)\log(\alpha_1 - \alpha_e)/(\alpha_2 - \alpha_e)$ dans laquelle K est la somme des deux constantes relatives à chaque forme de l'ose utilisé, t_1 et t_2 représentant des temps en minutes pour des intervalles déterminés auxquels correspondent des rotations α_1 et α_2, α_e étant la rotation à l'équilibre.

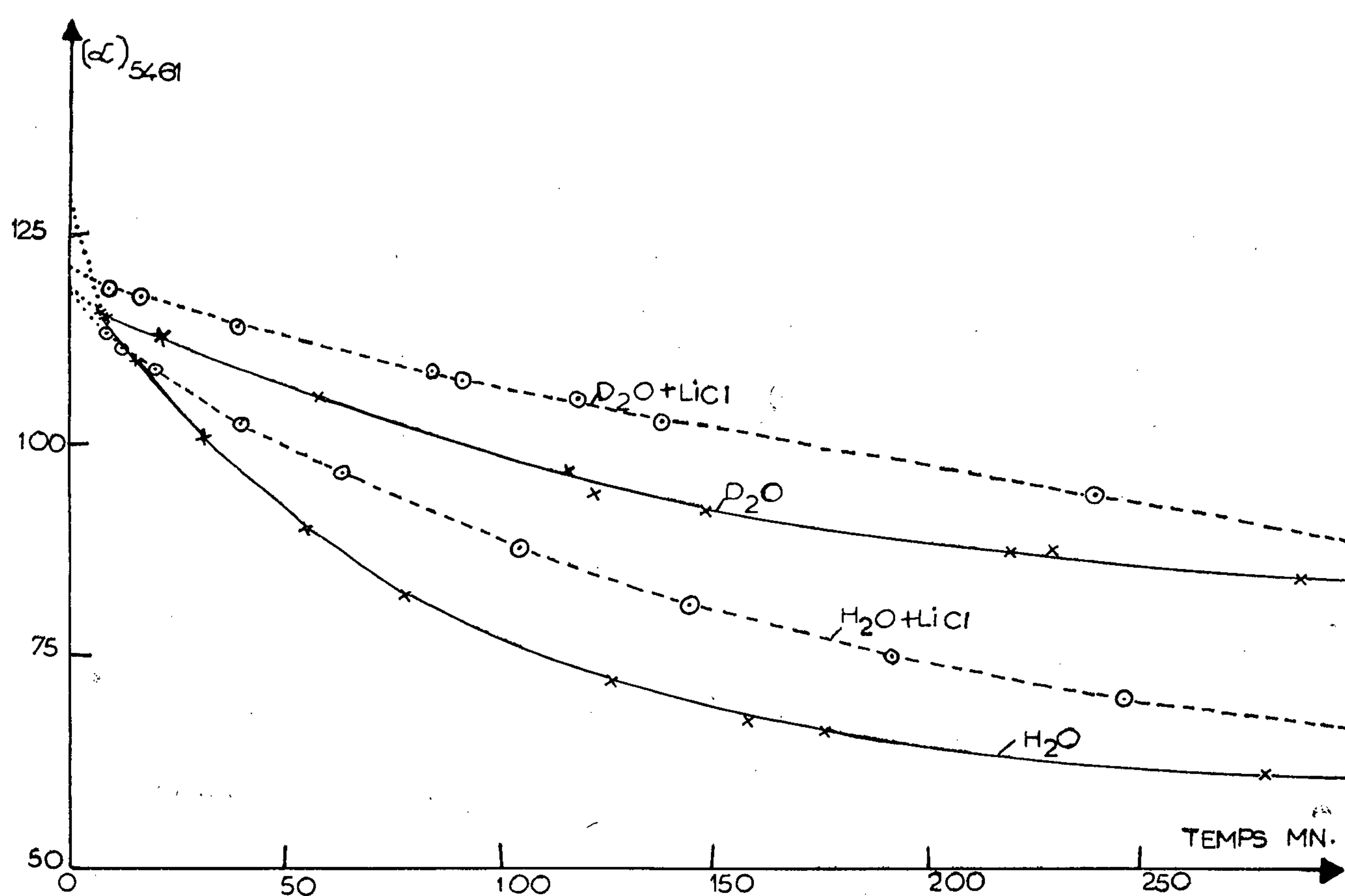


Fig. 1. — α-*d*-glucose.

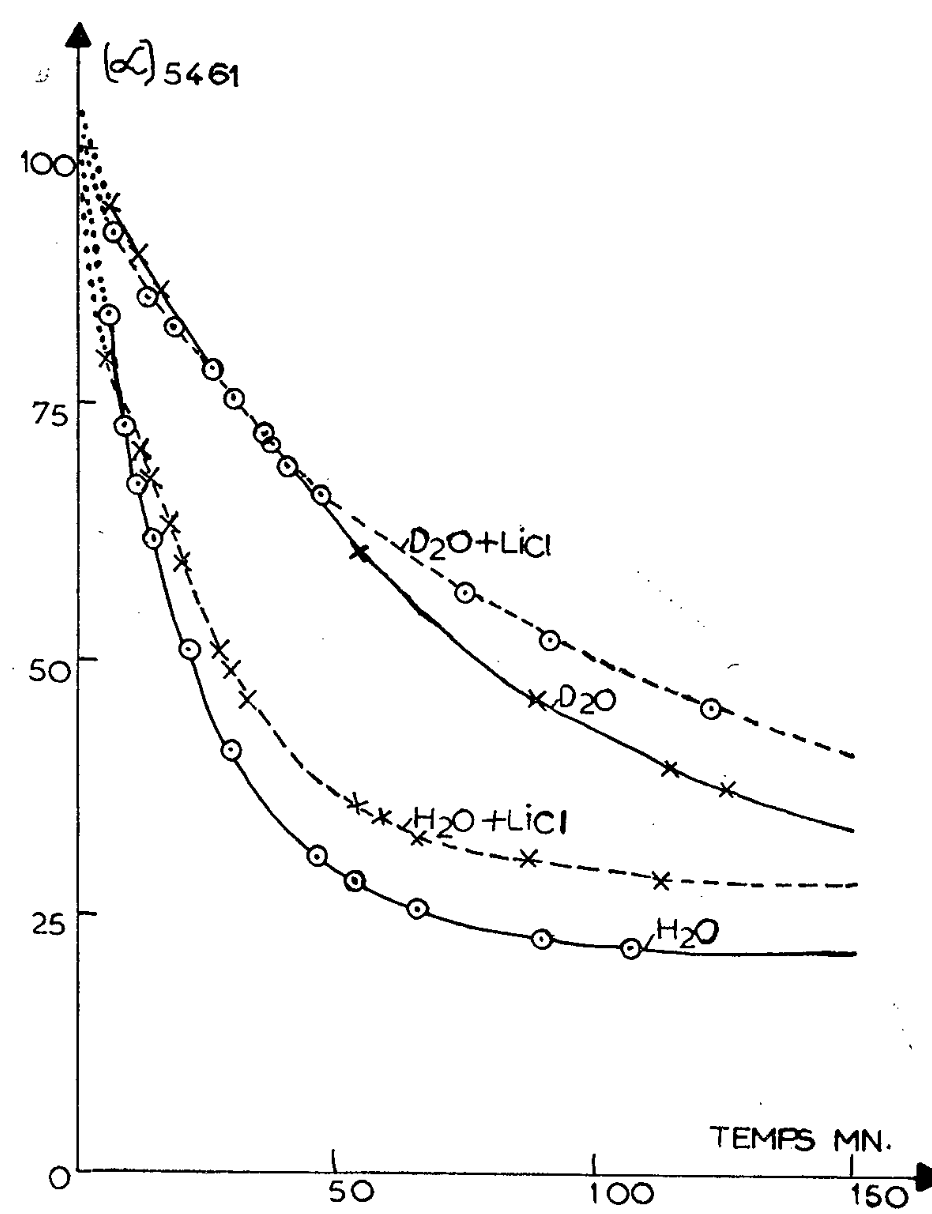


Fig. 2. — α-*d*-xylose.

Voici les moyennes de nombreuses mesures :

	Constantes de mutarotation dans divers solvants ($K.10^{-5}$).				Rapports des constantes.			
« ose ».	K_1. H_2O.	K_2. D_2O.	K'_1. H_2O. + Li Cl.	K'_2. D_2O. + Li Cl.	$\frac{K_1}{K'_1}$. (1).	$\frac{K_1}{K_2}$. (2).	$\frac{K_1}{K'_2}$. (3).	$\frac{K_1}{K'_1}+\frac{K_1}{K_2}$. (4).
α-*d*-glucose..........	501	161	361	121	1,4	3,1	4,1	4,5
β-*d*-glucose..........	599	168	350	147	1,7	3,6	4,1	5,3
α-*d*-galactose.........	807	253	700	154	1,2	3,2	5,2	4,4
α-*d*-xylose...........	2066	553	1660	529	1,2	3,7	3,9	4,9
β-*l*-arabinose.........	1066	326	760	213	1,4	3,3	5,0	4,7
α-lactose	413	124	258	95	1,6	3,3	4,3	4,9
β-maltose............	395	108	276	90	1,4	3,7	4,4	5,1

Du tableau que nous présentons ici, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Colonne 1. — La présence de Li Cl ([5]) à la concentration de 23,4 % [soit la même que pour Na Cl et K Cl dans nos travaux antérieurs ([2]), ([3])] provoque un ralentissement de la mutarotation, mais moins important que ceux provenant de Na Cl et K Cl.

Colonne 2. — Comme il a été indiqué dans nos précédentes Notes ([1]), ([2]), ([3]) la mutarotation est plus lente dans D_2O que dans H_2O.

Colonne 3. — La présence de Li Cl ([5]) (23,4 %) provoque dans D_2O un ralentissement qui s'ajoute à celui obtenu avec ce solvant seul.

Les courbes que nous donnons offrent une bonne représentation de l'influence des divers corps utilisés, sur la vitesse de la mutarotation.

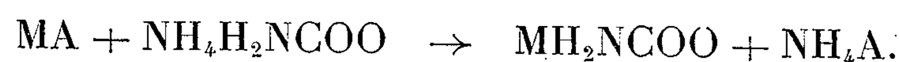
([1]) J. Nicolle et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 84.
([2]) J. Nicolle et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1340.
([3]) J. Nicolle et Mme F. Weisbuch, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1010.
([4]) Norsk Hydro-Elektrisk Kvoelstofatieselskab.
([5]) Produit pur 99,5 %.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation des carbamates alcalins.*

Note (*) de M. **Maurice Bernard**, présentée par M. Louis Hackspill.

On sait que l'acide carbamique a pour formule développée $O=C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$. En fait il n'a pas été isolé, mais on connaît son chlorure, ses esters (uréthanes) et quelques-uns de ses sels. Le carbamate d'ammonium en particulier s'obtient facilement par union directe de CO_2 et NH_3 gazeux secs ou par action de CO_2 sur NH_3 liquide. Les sels de Na, K, Ca, Sr, Ba ont été signalés par divers

auteurs. Rengade en particulier a décrit une méthode de préparation du carbamate de sodium par action de CO_2 sur Na dissous dans NH_3 liquide [1]. Les carbamates peuvent également être préparés par une réaction de double décomposition dans l'ammoniac liquide entre un sel alcalin MA et le carbamate d'ammonium [2] suivant

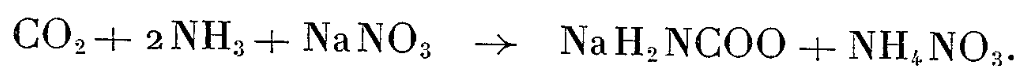


$$MA + NH_4H_2NCOO \rightarrow MH_2NCOO + NH_4A.$$

En effet, les carbamates alcalins sont très peu solubles dans l'ammoniac liquide, à l'exception du carbamate d'ammonium soluble à raison d'environ 1,5 g/l. La réaction mentionnée ci-dessus a donné lieu d'ailleurs à de nombreux brevets pris en vue de la fabrication des carbonates de sodium et de potassium par hydrolyse ultérieure [3].

J'ai cherché à la mettre au point, pour la préparation au laboratoire des carbamates purs, et j'ai jugé plus avantageux à cet effet de préparer le carbamate d'ammonium après avoir dissous le sel alcalin dans NH_3 liquide de telle sorte que le carbamate d'ammonium à peine formé en solution réagisse sur le sel alcalin en donnant le carbamate alcalin insoluble.

Pour le carbamate de sodium, par exemple, j'introduis dans un tube de verre refroidi extérieurement par un mélange acétone-neige carbonique 300 cm^3 d'ammoniac liquide (195 g) dans lequel je dissous 30 g de $NaNO_3$; il y a donc un large excès d'ammoniac. J'introduis ensuite en agitant 15,5 g de CO_2, c'est-à-dire sensiblement la quantité stœchiométrique d'après la réaction



$$CO_2 + 2NH_3 + NaNO_3 \rightarrow NaH_2NCOO + NH_4NO_3.$$

Je continue l'agitation pendant 2 h environ. Le précipité est alors filtré sur un filtre en verre fritté, lavé à l'ammoniac liquide, essoré et séché. Il est ensuite chauffé à 50° C, sous vide partiel, pour décomposer le carbamate d'ammonium. En fait j'obtiens 28 g de sel, soit un rendement presque quantitatif (poids théorique 29,3 g). L'analyse de CO_2, NH_3 et Na du corps obtenu donne :

	Sel.	CO_2 théorique.	CO_2 expérimental.	Différence.
Poids (g)............	0,418	0,2216	0,216	— 2,5 %
	Sel.	NH_3 théorique.	NH_3 expérimental.	Différence.
Poids (g)............	0,397	0,0813	0,0789	— 3 %
	Sel.	Na théorique.	Na expérimental.	Différence.
Poids (g)............	0,620	0,1718	0,168	— 2 %

La légère différence (environ 3 %) provient sans doute d'un début d'hydrolyse.

Le sel se présente sous forme de cristaux blancs légèrement hygroscopiques, mais parfaitement stables en tube scellé.

Le même processus est applicable au carbamate de potassium. Le nitrate de sodium est alors remplacé par l'iodure de potassium, plus soluble que le nitrate.

Le rendement est presque quantitatif également et le produit obtenu est pur à 3 ou 4 % près, suivant les essais. C'est un sel cristallisé blanc un peu hygroscopique et déliquescent mais stable en tube scellé.

Ces carbamates ne sont pas décomposés par Na OCl en solution alcaline, mais perdent quantitativement l'azote du groupement NH_2 avec Na O Br ([4]).

(*) Séance du 10 septembre 1956.

([1]) RENGADE, *Bull. Soc. Chim.*, 31, 1904, p. 565.

([2]) AUDRIETH, *Angew. Chem.*, 45, 1932, p. 385; NAOTO KAMEYANA, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 36, 1933, B. B. VASILEV, *J. Chem. Ind. U. S. S. R.*, 1937; etc.

([3]) H. WEISS, Brevet allemand n° 600.485, I. G. Farben Industrie, 1931; GÉO L. CUNNINGHAM, Brevet français n° 751.700, 1933; L. ROSENSTEIN, Brevet U. S. A. n° 2.534.298, 1950; etc.

([4]) FENTON, *J. Chem. Soc.*, 35, 1879, p. 12 et *Proc. Roy. Soc.*, 39, 1885, p. 386.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de l'humidification de l'éther sur le démarrage de la réaction de Grignard. Action de l'éther humide sur les organo-magnésiens.* Note (*) de MM. **Maxence Meyer** et **Claude Shimodaira**, présentée par M. Marcel Delépine.

Notre regretté maître G. Darzens travaillant en collaboration avec l'un d'entre nous avait émis une hypothèse suivant laquelle la formation des organo-magnésiens de Grignard pouvait être catalysée par un peroxyde d'éther avec formation transitoire d'un oxonium. Nous avons essayé de vérifier cette hypothèse sans y être parvenu jusque-là, mais au cours de ces recherches nous avons pu constater que l'éther que l'on utilise ordinairement pour préparer les réactifs de Grignard est rarement exempt de traces d'eau et de peroxydes d'éther. Il est possible de le débarrasser complètement des peroxydes par le sulfate ferreux, puis de le deshydrater par le sodium et d'abaisser le taux d'humidité à moins de 7 mg d'eau par litre, mais la réhydratation se produit facilement au contact de l'air, au cours d'un simple transvasement et elle peut rapidement atteindre 90 à 100 mg d'eau par litre d'éther.

Cette observation nous a amenés à reprendre l'étude de Gilman et Vanderval ([1]) de l'influence de l'humidification de l'éther sur la formation de n-C_4H_9MgBr, puis l'étude de l'action de l'eau ou plus exactement de l'éther humide sur cet organo-magnésien. Les résultats que nous avons obtenus ne semblent pas avoir été signalés antérieurement et ne figurent pas dans le récent Ouvrage de Karash ([2]) traitant de la réaction de Grignard.

Nous avons préparé n-C_4H_9MgBr à la température ambiante (17-20°) dans les conditions ci-dessous.

Dans un ballon de 500 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant, on place 4,13 g de Mg (0,17 atm) que l'on recouvre de 250 cm³ d'éther dont le taux d'humidité

a été déterminé à l'aide du réactif de Fischer; on y ajoute ensuite 23,3 g de bromure de *n*-butyle pur et sec (0,17 mol) puis le ballon est agité pendant quelques secondes pour homogénéiser la phase liquide; on constate à partir de cet instant trois périodes distinctes dans l'évolution de la réaction.

Première période. — La température de la solution éthérée ne varie pas et l'on ne constate aucune modification d'aspect. Le tableau ci-dessous donne la durée de cette période en fonction du nombre de milligrammes d'eau contenue dans 1 l d'éther :

H.............	0	52	104	208	312	416	468	520
T (mn)........	5	7	13	27	60	136	720	non limitée

Pour H = 520, la réaction ne se fait plus; cette limite dépend d'ailleurs des conditions opératoires et varie en particulier avec la surface totale du magnésium et l'état de cette surface, la dilution et la température du milieu au début de l'expérience.

Deuxième période. — La phase liquide commence à se troubler par formation d'un précipité blanc, mais sa température reste sensiblement constante et le poids du magnésium ne diminue pas de façon perceptible.

La solution éthérée, éclaircie par filtration ne donne aucune réaction avec la cétone de Michler [3] et ne contient donc pas d'organo-magnésiens $n - C_4H_9MgBr$; le résidu obtenu après évaporation de l'éther ne contient d'ailleurs pas de magnésium (détection par le jaune thiazol.

Le précipité blanc de nature colloïdale peut être isolé par filtration sous atmosphère d'azote pur en évitant d'entraîner des particules de magnésium. Sa formule correspond exactement à $MgBrOH, 3H_2O$.

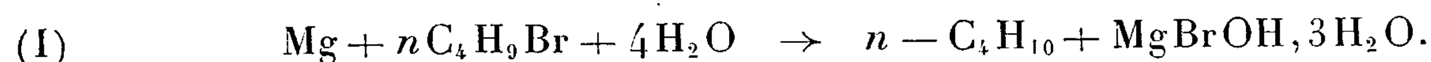
Troisième période. — La réaction démarre franchement; la température de l'éther s'élève et le magnésium disparaît plus ou moins complètement avec formation de $n - C_4H_9MgBr$; il apparaît des particules noires très fines qui sont probablement constituées par du charbon. Si l'on filtre la solution éthérée, sous atmosphère d'azote pur et sec, la solution éthérée claire obtenue qui contient environ 0,13 mol de $n - C_4H_9MgBr$ et du bromure de *n*-butyle réagit avec l'éther saturé d'eau en donnant un précipité blanc; on porte à l'ébullition pendant 30 mn, puis ce précipité est isolé par filtration, lavage à l'éther pur et sec sous atmosphère d'azote pur. On constate à l'analyse qu'il ne contient que des traces de carbone et que sa formule correspond sensiblement à $MgBrOH, 2{,}85H_2O$.

On peut tirer de ces observations les conclusions suivantes :

1° On retrouve un résultat bien connu à savoir que l'eau est un inhibiteur total de la réaction de Grignard lorsque son taux dépasse une certaine limite fonction des conditions de la réaction.

2° Au-dessous de cette limite, tout se passe comme s'il se formait une petite

quantité de $n-C_4H_9MgBr$ qui est immédiatement décomposé par l'eau; la présence de ce produit n'est d'ailleurs pas décelable et on a la réaction globale (I) qui se produit pendant la deuxième période et au cours de laquelle l'eau qui se trouvait à l'état libre disparaît complètement :

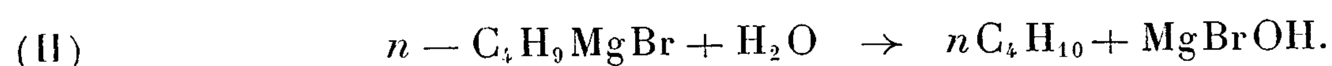


$$\text{(I)} \qquad Mg + nC_4H_9Br + 4H_2O \rightarrow n-C_4H_{10} + MgBrOH, 3H_2O.$$

Pour quatre molécules d'eau qui étaient présentes initialement dans l'éther, trois restent liées à l'oxybromure de magnésium, mais cette eau d'hydratation ne joue plus le rôle d'inhibiteur et la réaction de Grignard démarre alors franchement (3e période).

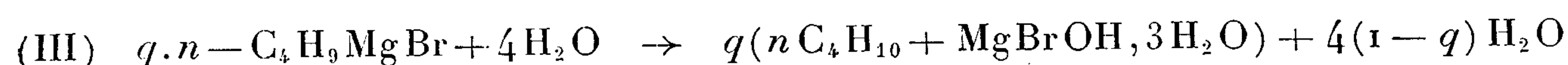
3° L'addition d'éther humide donne lieu à la formation de *n*-butane, mais une partie de l'eau introduite ne réagit que difficilement (ou pas du tout) sur le réactif de Grignard même après une ébullition de 30 mn ; elle s'associe à l'oxybromure de magnésium pour donner un complexe très solide.

La réaction de l'eau sur $n-C_4H_9MgBr$ s'écrit classiquement



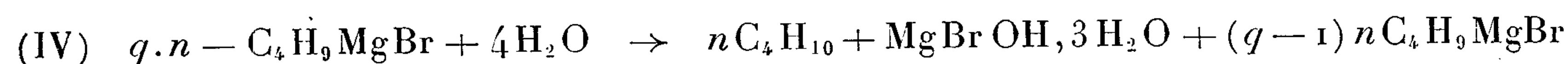
$$\text{(II)} \qquad n-C_4H_9MgBr + H_2O \rightarrow nC_4H_{10} + MgBrOH.$$

Il semblerait qu'elle doive s'écrire pour q inférieur ou égal à 1 :



$$\text{(III)} \quad q.n-C_4H_9MgBr + 4H_2O \rightarrow q(nC_4H_{10} + MgBrOH, 3H_2O) + 4(1-q)H_2O$$

et pour q supérieur à 1 :



$$\text{(IV)} \quad q.n-C_4H_9MgBr + 4H_2O \rightarrow nC_4H_{10} + MgBrOH, 3H_2O + (q-1)nC_4H_9MgBr$$

Les réactions (II) et (III) sont à peu près équivalentes, mais on voit d'après la réaction (IV) qu'une partie de l'eau ajoutée s'associe avec l'oxybromure de magnésium et ne réagit pas sur le réactif de Grignard.

Nous nous proposons d'étudier plus complètement les propriétés de l'hydrate $MgBrOH, 3H_2O$ qui n'avait pas encore été signalé et de rechercher s'il existe d'autres hydrates d'halogénures ou d'oxyhalogénures de magnésium se formant en milieu éthéré et présentant des propriétés semblables.

Enfin, on trouve dans l'ouvrage de Karash une liste de produits qui ont été proposés comme initiateur de la réaction de Grignard; nous pensons et nous nous proposons de montrer que dans presque tous les cas cités, ces produits favorisent la formation d'hydrates complexes d'halogénures ou d'oxyhalogénures de magnésium stables en milieu éthéré et jouent de façon indirecte le rôle de déshydratants de l'éther.

(*) Séance du 10 septembre 1956.

(1) *Rech. Trav. Chim. P. B.*, **48**, 1929, p. 160-193

(2) *Grignard Reactions of non-metallics Substances*, N. Y. Prentice Hall Inc., 1954.

(3) GILMAN et SCHULTZE, *J. Am. Soc.*, **47**, 1925, p. 2002-2005.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction par l'amalgame de sodium de l'aldéhyde crotonique : méthyl-3 heptane diol-1.4*. Note (*) de M. **Robert Nahum**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous obtenons par la mise en œuvre de cette réaction le méthyl-3 heptane diol 1.4 avec un rendement moyen de 50 %, l'α-hydroxy-β′ méthyl-α′ propényltétrahydrofuranne avec un rendement moyen de 40 % et nous isolons le formaldéhyde α.β-diméthylcyclopentène.

Dans des travaux précédents ([1]), ([2]), ([3]) nous avons mis en évidence le caractère spécifique de la réduction par l'amalgame de sodium de l'oxyde de mésityle et de l'acroléine, ainsi que les conditions nécessaires à l'orientation sélective de la réaction en vue d'obtenir les structures dihydrofurannique et tétrahydrofurannique ([1]), ([4]).

La réduction de l'aldéhyde crotonique a été faite par J. Wiemann ([5]), ([6]), ([7]), puis par Glacet ([8]), par action de l'acide acétique sur les métaux divisés. Ces auteurs indiquent comme produits l'α-glycol diéthylénique avec le zinc, l'α-hydroxytétrahydrofuranne avec le magnésium. Nous obtenons ici simultanément le glycol saturé 1.4 (I) et l'α-hydroxytétrahydrofuranne (II).

Glacet a déjà indiqué ces deux corps; cependant il obtenait le glycol-1.4 par hydrogénation à 60° avec le nickel de Raney de l'α-hydroxy-α′ propényl-β′ méthyltétrahydrofuranne (II).

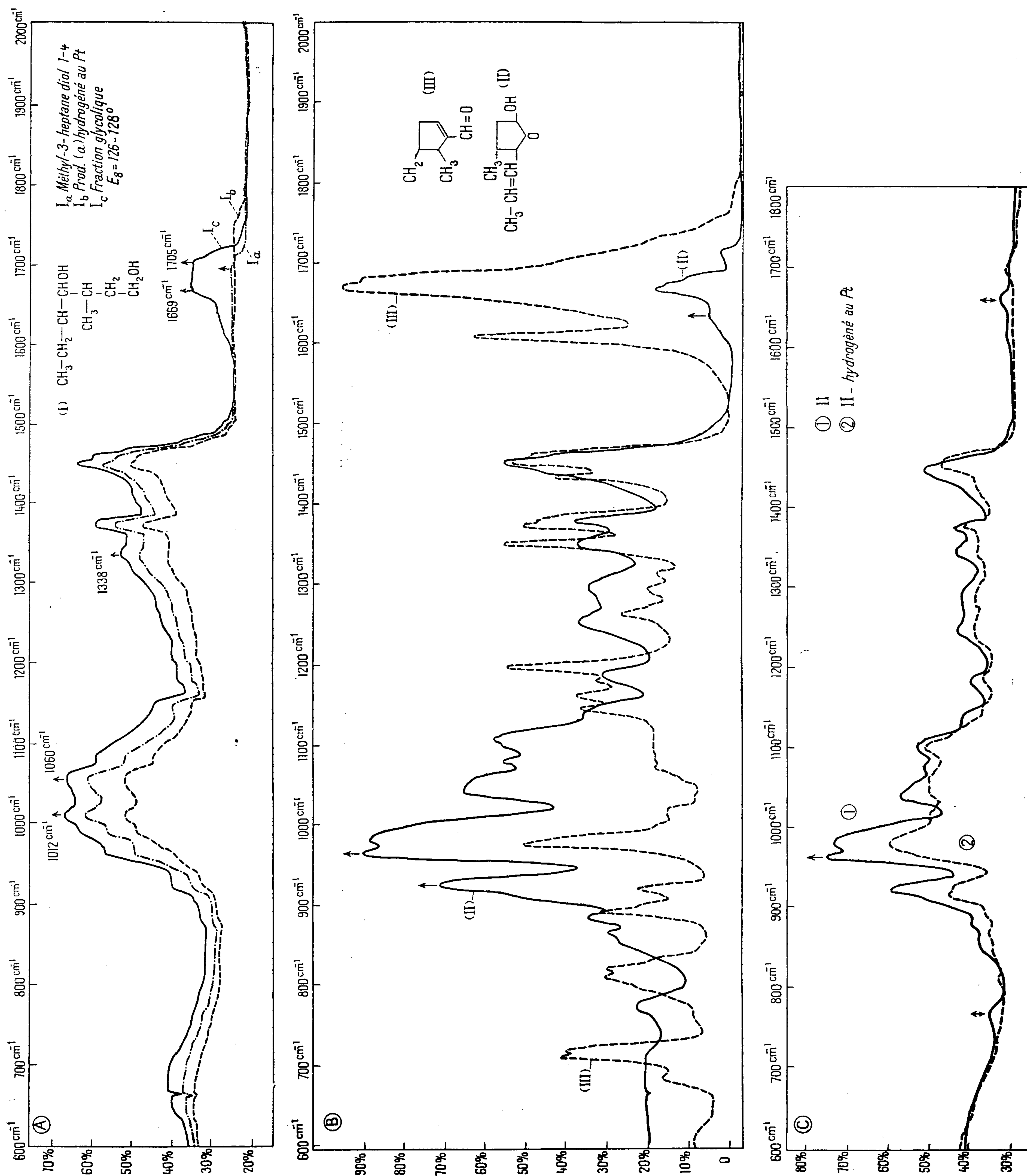
L'analyse élémentaire ($\acute{E}_3$ 115°; $C_8H_{18}O_2$ %, C 65,8; H 11,51 pour C, 65,75; H 12,33), la comparaison des constantes diélectriques, ainsi que l'étude comparée dans l'infrarouge des différentes fractions glycoliques avec leur produit d'hydrogénation, montrent : qu'à côté du méthyl-3 heptane diol-1.4, il existe de l'aldéhyde alcool (IV) que nous n'avons pas pu isoler, mais, dont on peut suivre les variations de concentration dans le spectre infrarouge entre 1695-1700 cm^{-1}.

Le dosage des hydrogènes mobiles de différents échantillons de glycol indique un défaut par rapport à la théorie.

La structure du méthyl-3 heptane diol-1.4 est confirmée par les caractéristiques; (diphényluréthane $C_{22}H_{28}O_4N_2$ %, N 7,26 pour 7,3) F 104° (donné 103°).

Raman : 1004 cm^{-1} — 1162 cm^{-1} — 1195 cm^{-1} (OH—); 1458 cm^{-1} (CH_3—).
Infrarouge : 3 362 cm^{-1} (OH); 1012 cm^{-1} — 1338 cm^{-1} (—CH_2OH—),
1060 cm^{-1} — 1155 cm^{-1} (—CHOH—),
doublet 1450 cm^{-1} — 1460 cm^{-1} (CH_3—).

L'hydrogénation ultérieure de l'α-hydroxyfuranne ($\acute{E}_7$ 85-86°) par l'amalgame conduit également à un glycol ($\acute{E}_5$ 115°). Diphényluréthane $C_{22}H_{28}O_4N_2$ %, C 68,97; H 7,02; N 8,35 pour C 68,4; H 7,28; N 7,3), mais dont différentes


Ⓐ
(I) CH3—CH2—CH—CHOH
CH3—CH
CH2
CH2OH
Ia Méthyl-3-heptane diol 1-4
Ib Prod. (a) hydrogéné au Pt
Ic Fraction glycolique
E8 = 126-128°
1669 cm-1
1705 cm-1
1338 cm-1
1060 cm-1
1012 cm-1
Ⓑ
(III)
(II)
Ⓒ
① II
② II - hydrogéné au Pt

constantes indiquent une nature isomère. Nous isolons également l'aldéhyde cyclopenténique (III) ([8]), ([9]) ($\acute{E}_5$ 62-63°; $C_8H_{12}O$) en proportion sensible.

Les surfaces d'absorption infrarouge dans les graphiques indiquent les différences structurales des composés (I), (II), (III), (IV) que nous discuterons dans un prochain Mémoire (voir *figure*).

Notre mode opératoire consiste à agiter mécaniquement, mais à une vitesse relativement peu élevée, l'amalgame avec 1 mol d'aldéhyde que l'on ajoute lentement en solution dans 1 l d'eau et de glace. La température étant maintenue autour de 0°. L'emploi d'acide sulfurique dilué dans le mélange initial interviendrait pour régler l'évolution de l'aldéhyde-alcool à chaîne ouverte.

L'emploi d'alcool à 95° pour attaquer l'amalgame nous donne en plus un produit d'addition équimoléculaire du solvant et de l'aldéhyde initial ($\acute{E}_{15}$ 70°; $C_6H_{14}O_2$ %, C 60,63; H 12,15 pour C 60,98; H 11,94), probablement de structure : $CH_3—CH—CH_2—CH=O$ (V) dont nous avons pris le spectre



infrarouge.

L'étude du rôle exact de chacun des facteurs agissant sur l'orientation de la réaction est en cours, pour vérifier, si l'aldéhyde cyclopenténique (III), isolé et pouvant résulter de la déshydratation de (II), peut être obtenu directement. Nous définirons alors l'ensemble des données permettant de tracer le mécanisme propre à cette réaction.

Le rendement moyen en glycol est de l'ordre de 50 %.

(*) Séance du 10 septembre 1956.

([1]) J. WIEMANN et R. NAHUM, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2091.

([2]) R. NAHUM, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 1955.

([3]) WIEMANN et NAHUM, Brevets B. F. n° 1.095.485, 1953 (C. N. R. S.) et B. P. n° 56.204, 1955 (C. N. R. S.).

([4]) R. NAHUM, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1898.

([5]) *Ann. Chim.* (11), 5, 1936.

([6]) *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 137 C.

([7]) C. GLACET et J. WIEMANN, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 923.

([8]) *Ann. Chimie* (12) 2, 1947.

([9]) J. WIEMANN et LE THI THUAN, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 503.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la déshydratation des alcools α-acétyléniques.*

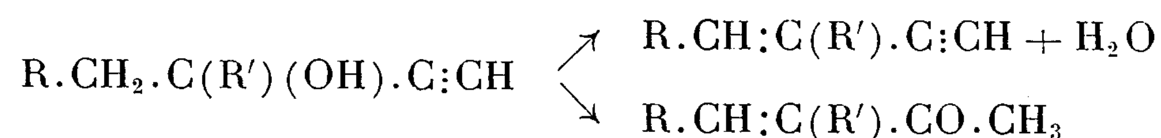
Note (*) de M. **JEAN-PAUL PÉLISSIER**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le méthyléthyléthynylcarbinol et l'éthynyl cyclohexanol ont été préparés par condensation de la méthyléthylcétone et de la cyclohexanone sur l'acétylène pour obtenir par déshydratation les carbures vinylacétyléniques correspondants.

Ayant pour but l'étude des vinylacétylènes substitués de la forme

R.CH:C(R').C:CH, je me suis d'abord attaché à l'obtention de ces carbures par déshydratation des alcools α acétyléniques tertiaires correspondants.

Or on sait que cette déshydratation, obtenue généralement en milieu acide [acide formique (1) ou anhydride acétique (2)] conduit à un mélange de carbure et de cétone éthylénique, cette dernière souvent prépondérante et provenant de la transposition dite de Rupe (3).



Afin d'éviter cette transposition, Eglinton et Whiting (4) effectuent le passage de l'alcool α-acétylénique au carbure par décomposition thermique des *p*-toluène sulfonates. La méthode est longue et délicate et ne donne que de faibles rendements.

J'ai tout d'abord pensé éviter l'obtention de cétone éthylénique en utilisant comme agent de déshydratation l'acide oxalique anhydre. Avec le « méthyléthyléthynylcarbinol et l'éthynylcyclohexanol », les rendements en carbures ont été respectivement de 45 et 20 %, et la formation de cétone en quantité appréciable n'a pu être évitée. J'ai d'ailleurs obtenu les mêmes résultats avec l'acide oxalique cristallisé.

Par contre, l'emploi du sulfate de cuivre anhydre, comme agent déshydratant, m'a conduit à des rendements en carbures très satisfaisants et sans formation de cétones éthyléniques. Avec les deux alcools précédemment cités, les rendements en carbures ont été respectivement de 70 et 45 %.

Le mode opératoire de cette déshydratation a de plus l'avantage d'être très simple. En effet, on place dans un ballon à fond rond, muni d'un agitateur mécanique, le sulfate de cuivre (ou l'acide oxalique) et l'alcool à traiter. Par chauffage progressif, sans dépasser la température d'ébullition de l'alcool; on distille le carbure au fur et à mesure de sa formation.

Les constantes physiques trouvées pour ces carbures sont les suivantes :

Méthyl-3 pentène-3 yne-1 (C_6H_8). — $É_{760}$ 66-67°; n_D^{20} 1,431; d_4^{20} 0,739; R. M. calculé 28,25; R. M. théorique 28,46.

Éthynylcyclohexène (C_8H_{10}). — $É_{10}$ 50°; n_D^{20} 1,489; d_4^{20} 0,855; R. M_1 calculé 35,5; R. M. théorique 35,66.

(*) Séance du 10 septembre 1956.

(1) Rupe, *Helv. Chim. Acta*, 9, 1926, p. 672.

(2) Thompson, Milas et Rovno, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 752.

(3) *Loc. cit.*

(4) *J. Chem. Soc.*, 4, 1950, p. 3653.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de la réaction de Diels-Alder, avec des philodiènes dissymétriques ramifiés et non ramifiés*. Note de Mme **Michel Gillois (Jeannine Doucet)** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Marcel Delépine.

Mise au point d'une méthode spectrophotométrique utilisant l'anthracène comme diène. En présence d'un grand excès d'acrylonitrile ou de méthacrylonitrile, l'ordre de réaction observé est 1, avec une constante de vitesse proportionnelle à la concentration du philodiène en excès. Détermination des constantes de vitesse du processus d'association bimoléculaire, ainsi que des constantes de la relation d'Arrhenius.

Au cours de recherches antérieures [1], [2], nous avons constaté que le groupement méthyle des nitrile et esters méthacryliques n'empêche pas la condensation avec divers diènes, mais diminue les rendements optima et élève les températures correspondantes. Il nous a paru intéressant de préciser ces observations par des études cinétiques, susceptibles de confirmer l'une ou l'autre des diverses hypothèses plus ou moins contradictoires, proposées pour expliquer le mécanisme de ce type de condensations [*voir* notamment [3]]. Pour cela, il importait, en premier lieu, de pouvoir suivre la réaction par une méthode simple et rapide : les philodiènes envisagés ne présentant pas un spectre d'absorption bien caractéristique, nous avons choisi, comme molécule antagoniste, l'anthracène que l'on dose aisément par spectrophotométrie dans le proche ultraviolet (λ_m à 3 600 et 3 800 Å).

Les deux composés d'addition molécule à molécule, obtenus avec les nitriles acrylique et méthacrylique, ont été isolés, purifiés et analysés. F = 122 et 127°. Ils sont parfaitement transparents entre 3 000 et 8 000 Å, ce qui justifie la méthode spectrophotométrique utilisée et montre que la fixation du philodiène sature les carbones *méso* de l'anthracène, comme on pouvait le prévoir.

Un mode opératoire, très comparable à celui auquel nous avons eu recours pour nos travaux de synthèse, permet d'éviter presque complètement les réactions secondaires : une solution toluénique, diluée à $M/10^4$, d'anthracène très pur est chauffée dans un petit tube étanche d'acier inoxydable, avec une trace d'hydroquinone et un excès considérable d'un dérivé acrylique (10 à 30 % du poids total du mélange), afin que la réaction soit suffisamment rapide pour des températures inférieures à 200°. Après des durées de chauffage variables, comprises entre 30 mn et le plus souvent 3 h, 26 h aux plus basses températures considérées, le tube est sorti du thermostat, refroidi brusquement sous un courant d'eau et dévissé. On dose l'anthracène non combiné, à l'aide d'un spectrophotomètre.

Avec chaque nitrile, cinq ou six mesures analogues ont été effectuées à chaque température, jusqu'à des taux de conversion toujours inférieurs à 50 %, souvent même à 20 %, et nous avons constaté, en fonction du temps de chauf-

fage, une variation linéaire du logarithme de la densité optique à 3 600 Å [4]. La « méthode d'isolement » indique donc que l'ordre de réaction est 1 par rapport à l'anthracène; elle fournit ainsi, en présence d'un excès donné de philodiène, une constante pseudomonomoléculaire, $k_1 = \mathrm{Log}(D_0/D)/t$, D_0 étant la densité optique initiale, D la densité optique au temps t dans une cuve identique. Cette constante k_1 s'est montrée proportionnelle à la concentration C du nitrile en excès, entre de très larges limites : nous avons donc pu, à chaque température envisagée, calculer la constante de vitesse k_2 du processus d'association bimoléculaire. Les résultats sont indiqués dans le tableau.

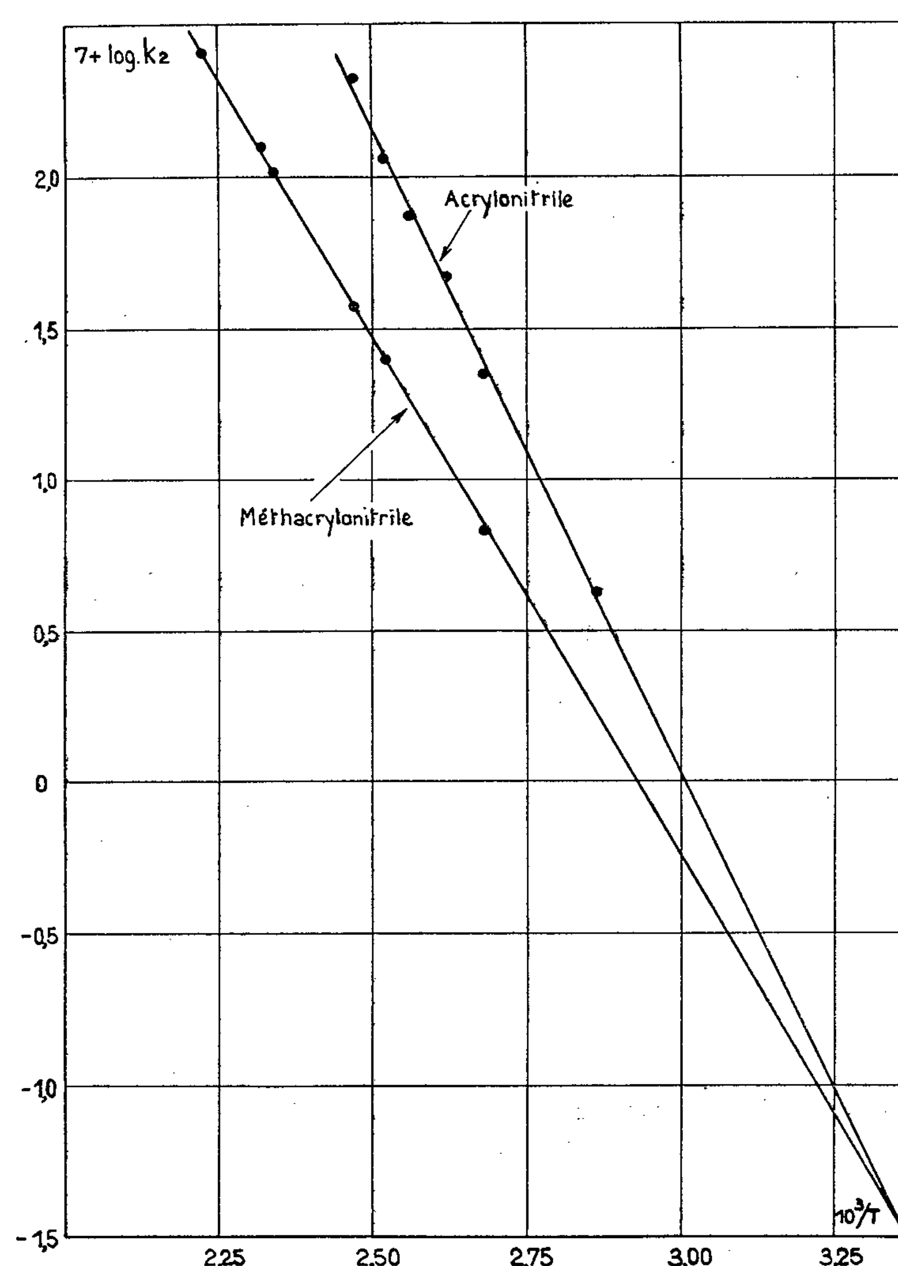
Pour évaluer C en moles par litre, nous avons seulement tenu compte des poids de produits mis en solution, du volume total et du coefficient de dilatation moyen du mélange (mesuré entre la température ambiante et le point d'ébullition sous la pression atmosphérique, extrapolé jusqu'à la température de chaque expérience); en effet, un calcul rapide permet de vérifier que, sous les pressions obtenues, préalablement déterminées (1 à 5 atm), les quantités de produits vaporisées dans l'espace nuisible de l'autoclave (1/2 à 2 cm^3) entraînent une erreur relative nettement inférieure à celles qui peuvent résulter de l'imprécision des pesées et surtout des mesures de densité optique.

Dans le tableau suivant, on verra que la concentration C réelle diminue avec l'élévation de température, en raison de la dilatation de la phase liquide.

	$t°$.	C (moles/l).	$k_1.10^5$ (s^{-1}).	$k_2.10^5$ ($l.mol^{-1}.s^{-1}$).
Acrylonitrile (2,3 g dans 6,07 g de solution toluénique d'anthracène à 10^{-4} mole/l).	76,3	4,17	$0,17_8$	0,043
	100	3,95	$0,89_1$	$0,22_5$
	109,5	3,88	1,82	$0,46_9$
	118	3,84	2,82	$0,73_4$
	124,3	3,79	4,36	1,15
	132	3,73	7,76	2,08
Méthacrylonitrile (2,41 g dans 6,07 g de solution toluénique d'anthracène).	100	3,18	$0,21_4$	0,067
	124,3	3,05	$0,75_9$	0,25
	132	3,03	1,12	0,37
	155	2,92	3,02	1,03
	159	2,89	3,63	1,25
	177	2,74	6,92	2,53

Dans les deux cas, si l'on porte sur un graphique $\log k_2$ en fonction de $10^3/T$, les points expérimentaux se répartissent régulièrement le long de la droite dont le coefficient angulaire et l'intersection avec l'axe des ordonnées fournissent les constantes de la relation d'Arrhenius. Pour l'acrylonitrile, l'énergie d'activation E, ainsi déterminée, est de 19,5 Kcal, à moins de 0,5 Kcal près, et $\log PZ = 5{,}8$; pour le méthacrylonitrile, $E = 15{,}6$ et $\log PZ = 3{,}0$. On voit donc que la lenteur de ces réactions n'est pas due à une grande énergie d'activation, mais à un facteur PZ extrêmement petit, surtout dans le cas du nitrile méthylé en α. La présence de ce groupement méthyle abaisse nettement l'énergie

d'activation, mais elle entraîne, en outre, une diminution de la probabilité de choc efficace, diminution si considérable que la réaction est ralentie à toutes les températures où elle s'effectue avec une vitesse aisément mesurable.



Les deux droites représentatives de l'influence de la température sur les vitesses de condensation se coupent en un point « isocinétique » ([5]) vers 25°C : nous nous proposons de vérifier le résultat de cette extrapolation, par une étude cinétique prolongée pendant 1 ou 2 mois, à la température du laboratoire. Aux températures encore plus basses, c'est le nitrile méthylé qui réagirait le moins lentement. Cette inversion, particulièrement nette mais nullement exceptionnelle, montre combien il serait hasardeux de chercher à établir des relations entre les structures et les réactivités relatives d'une série de composés voisins, à partir de mesures de vitesses de réaction effectuées à une seule température, plus ou moins arbitrairement choisie en fonction de contingences d'ordre purement expérimental.

([1]) M[lle] J. Doucet et P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 610-613.

([2]) M[me] J. Gillois-Doucet, *Ann. Chim.*, [12], **10**, 1955, p. 497-539.

([3]) G. Dumas et P. Rumpf, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2574.

([4]) Les mesures effectuées sur la bande située vers 3 800 Å sembleraient indiquer dans certains cas une disparition plus rapide de l'anthracène, mais en attendant d'avoir réussi à

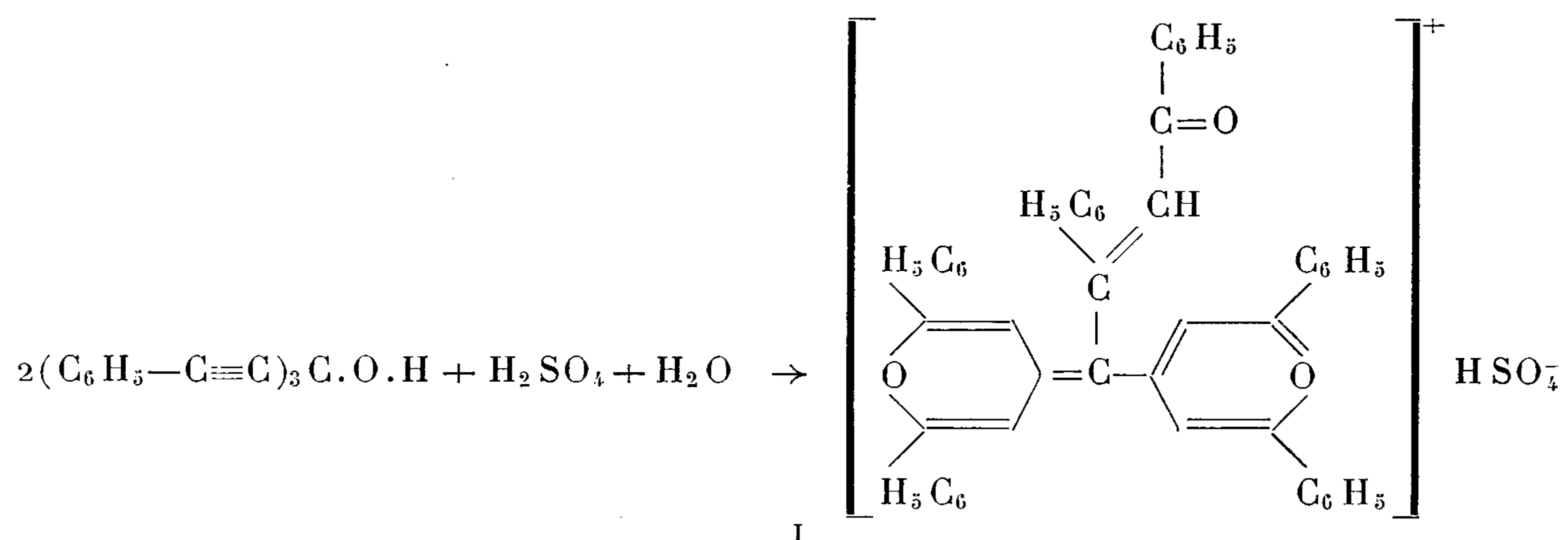
expliquer ce phénomène, nous avons toujours suivi les variations de densités optiques à 3 600 Å : à cette longueur d'onde, les résultats sont plus parfaitement reproductibles et plus réguliers, surtout en présence d'un très grand excès de nitrile et aux températures élevées.

(5) J. E. LEFFLER, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 1202-1231.

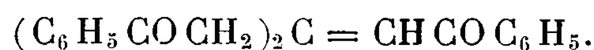
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un dérivé coloré du triphénéthynylcarbinol.* Note de M. **MICHEL SIEMIATYCKI**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le colorant bleu, décrit dans les Notes précédentes, semble se former par une « crotonisation anormale » de deux molécules de sulfate de 2.6-diphényl 4-phénacyl pyrylium résultant de la cyclisation d'une tricétone. Celle-ci est le produit normalement attendu de l'hydratation des liaisons acétyléniques.

Dans des Notes précédentes (1), (2), nous avons montré que, sous l'influence de l'acide sulfurique, le triphénéthynylcarbinol se transforme, avec un rendement de 15 %, en un colorant bleu, de nature monométhinylpyrylocyaninique dont nous avons établi la structure



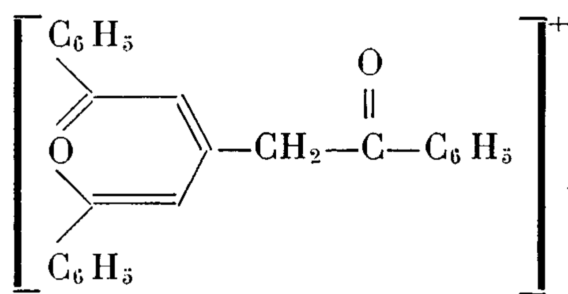
Cette réaction complexe utilise certainement des intermédiaires plus simples, celui qui semble s'imposer est la tricétone (probablement énolisée)



$$(C_6H_5COCH_2)_2C = CHCOC_6H_5.$$

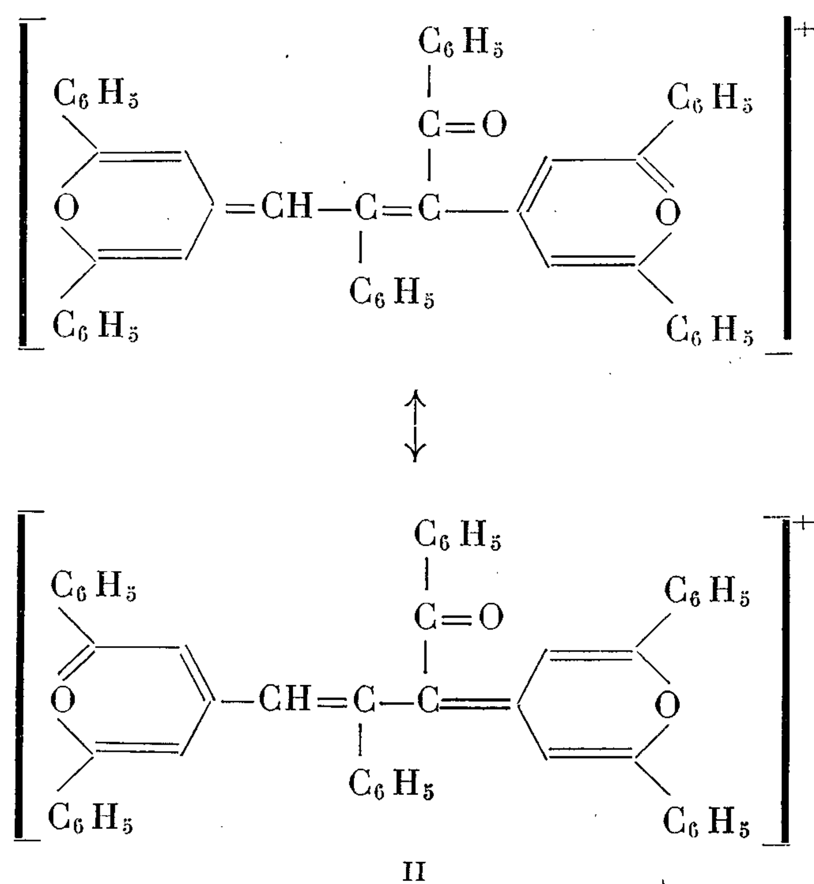
En effet, l'hydratation de la liaison acétylénique semble possible trois fois (en polarités concordantes) et la tricétone alcool tertiaire doit se déshydrater très facilement. On prévoit d'ailleurs le même résultat pour une hydratation seulement double accompagnée d'une migration propargylique d'hydroxyle. De nombreux travaux ont montré que les carbinols acétyléniques s'hydratent de cette façon en milieu acide (3), (4), (5), (6), (7).

On sait que les dicétones-δ, éthyléniques-α.β, sont transformées par les ions H^+ en sels de pyrylium; dans notre exemple, l'ion de ce sel serait

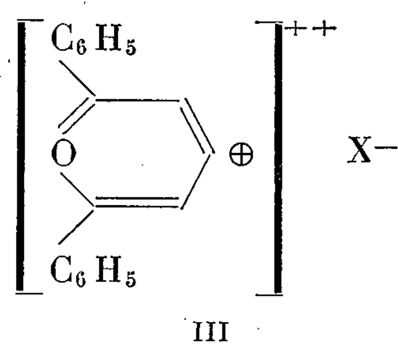


Nous le considérerons comme la substance mère de notre colorant, dont l'ion, explicité ci-dessus (I), se déduit par soudure de deux molécules avec élimination d'une molécule d'eau et d'un proton.

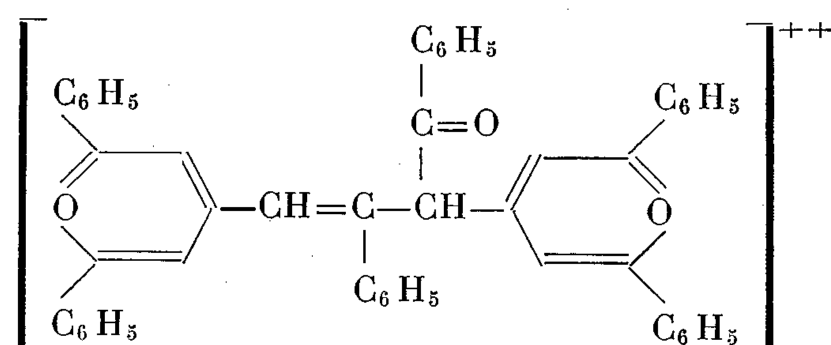
La soudure la plus normalement attendue serait une crotonisation conduisant à l'édifice



Notre corps s'en déduit par une simple transposition allylique de l'ion

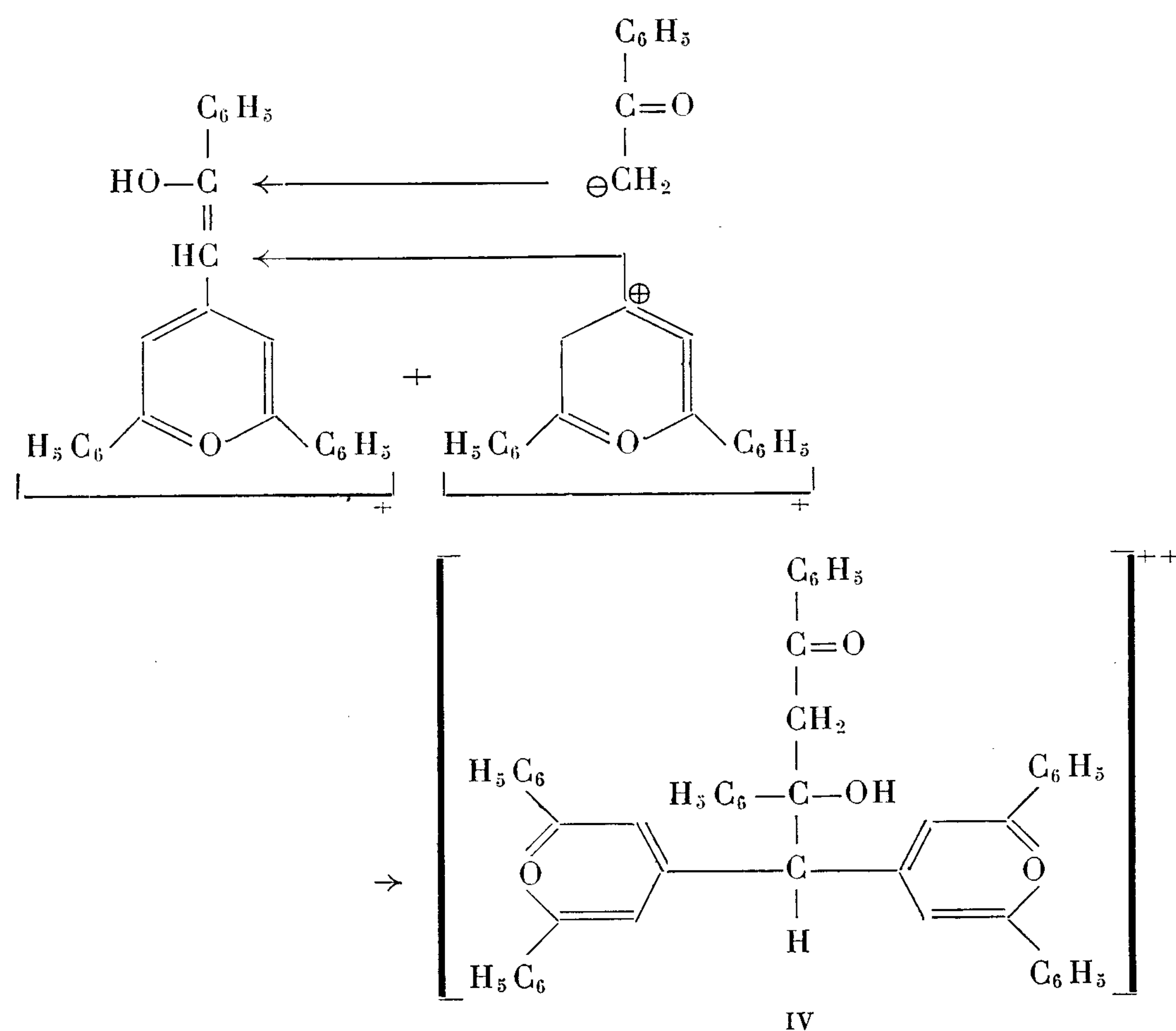


sur l'ion provenant de l'addition d'un proton à II



C'est l'hypothèse que nous avions d'abord retenue. Mais, si cet ion (III) a une telle mobilité, dans le mécanisme de cétolisation qui précède la crotonisation, il peut jouer le même rôle que l'un des protons reliés au même carbone. Dès lors, il n'est plus nécessaire de faire appel à une crotonisation normale

suivie d'une transposition allylique, on peut aussi bien penser à une cétolisation anormale conduisant au produit IV,



lequel se déshydraterait (et perdrait un proton) en donnant notre composé bleu I.

Cette façon de voir paraît plus exacte; en effet, le composé II doit, comme le composé I, être fortement coloré. Or à côté de I nous obtenons avec un rendement de 10 % un autre colorant bleu II′ isomère, dont nous n'avons pas encore démontré la structure, mais dont la transformation en I dans les conditions de la synthèse n'a pu être observée. Il s'ensuit que si II′ a la structure II, ce ne peut être l'intermédiaire et qu'il convient plutôt de considérer les formations de I et II comme concurrentes et non consécutives. La question ne pourra être tranchée qu'avec la détermination de la structure de II′. Mais, que I se forme directement ou qu'il résulte de l'isomérisation d'un composé II (qui serait alors différent de II′), il faut de toute façon admettre une grande mobilité de l'ion III. Ceci semble confirmé par des travaux de Anker et Cook ([8]), ainsi que de King et Ozog ([9]) qui ont montré que l'union d'un ion, diméthylé en 2.6, à l'oxygène est très labile. Dans l'une et l'autre de nos hypothèses, cet ion n'est pas uni à l'oxygène mais à un atome de carbone que les polarités de tous les substituants de la molécule tendent à rendre fortement négatif.

([1]) M. Siemiatycki, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3088.
([2]) M. Siemiatycki, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 69.

(3) MAYER et SCHUSTER, *Ber.*, 55, 1922, p. 819.
(4) MOUREU, DUFRAISSE et BLATT, *Bul.*, (4), 35, 1924, p. 1412.
(5) A. WILLEMART, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1172.
(6) FISCHER et LOWENBERG, *Ann.*, 475, 1929, p. 183.
(7) HURD et CHRIST, *Amer. Chem. Soc*,, 59, 1937, p. 118.
(8) ANKER et COOK, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 117.
(9) KING et OZOG, *J. Org. Chem.*, 20, n° 4, 1955, p. 448.

PÉDOLOGIE. — *Sur l'origine des savanes de la basse Côte-d'Ivoire.* Note de MM. **Noël Leneuf** et **Georges Aubert**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude des sols sur substratum granitique et schisteux de la zone forestière de Côte-d'Ivoire, met en évidence des différences pédogénétiques qui apportent des arguments à l'hypothèse de l'origine paléoclimatique des savanes subcôtières.

D'importantes zones de savane graminéenne à *Bracharia brachylopha* (1), parsemées de roneraies se trouvent incluses en zone forestière de basse Côte-d'Ivoire. Les superficies les plus vastes se trouvent dans la région de Dabou, Cosrou et Grand-Lahou, à l'Ouest d'Abidjan. Des îlots de moindre importance existent également à l'Est de cette ville en direction de la Gold Coast (Bingerville, Eloka, Aboisso).

Les sables argileux néogènes constituent le substratum géologique de ces savanes, ainsi que celui des forêts de la basse-côte depuis la frontière de Gold Coast jusqu'à Fresco.

De nombreuses hypothèses ont déjà été formulées pour expliquer leur origine anthropique, édaphique ou paléoclimatique (2), (3). Des études botaniques ont également mis en évidence l'avancée de la forêt sur la savane (3).

De récentes études pédologiques (4) ont montré qu'une différenciation de sols sur cette formation des sables néogènes n'était pas à l'origine de l'installation de cette savane. Les sols présentent les mêmes caractères morphologiques et analytiques. Seul l'horizon organique superficiel montre quelques variations en relation directe avec le couvert végétal actuel, forestier ou herbacé.

Par contre, des considérations pédologiques plus générales sur l'ensemble de la zone forestière de Côte-d'Ivoire en régions granitique et schiteuse confirmeraient l'origine paléoclimatique de cette savane.

La Côte-d'Ivoire se trouve à la jonction de deux grandes masses forestières, l'une située à l'Est (Gold Coast-Bia-Comoë), l'autre à l'Ouest (Libéria-Cavally-Sassandra), qui se rejoignent sur un front de 80 km environ

dans la région de Tiassalé et du Bandama, au Sud de la pointe du V baoulé dont la base représente le point d'avancement le plus méridional des savanes guinéosoudaniennes.

Or les analyses effectuées sur les sols de l'ensemble de la zone forestière montrent que la ferralitisation est plus forte dans les régions Est et Ouest que dans le centre (Tiassalé-Bandama). Le rapport Silice/Alumine présente les valeurs les plus basses à l'Est et à l'Ouest; la somme des bases échangeables, qui est voisine de 2 à 3 milliéquivalents % dans les sols rouges du centre, atteint exceptionnellement 1 milliéquivalent % dans l'Est ou l'Ouest. Les argiles des sols formés sur roches basiques présentent parfois une fraction importante de montmorillonite et d'illite en zone centrale (Singrobo-Yaouré) alors que dans l'Ouest, les argiles sont exclusivement kaoliniques.

Cette altération ferralitique, moins avancée en zone centrale, serait un argument en faveur d'une reforestation récente de cette région granitique et schisteuse. L'existence antérieure de savanes favorisant des processus pédogénétiques non ferralitiques, expliquerait cette différence d'évolution entre des zones forestières qui présentent aujourd'hui des facteurs climatiques identiques.

Les zones actuelles de savane sur sables néogènes seraient alors des reliquats climatiques des savanes septentrionales qui se sont avancées jusqu'à la côte à une époque plus sèche. Leur isolement s'est produit à la suite d'une reforestation plus rapide sur le socle granitique et schisteux que sur les sables où les sols sont très pauvres au point de vue minéral.

L'occupation humaine de ces savanes a pu également ralentir la reforestation à une époque récente ou préhistorique. En effet, nous avons découvert au Nord de Dabou, de nombreux gisements d'industries humaines taillées dans un matériel quartzeux. La datation de ces industries est difficile actuellement faute d'une documentation suffisante. Ces gisements sont superficiels, parfois enterrés à une profondeur de 30 cm à 1 m par des phénomènes de colluvionnement très localisés.

Ces savanes subcôtières auraient favorisé l'installation de l'homme qui a trouvé dans cette région un domaine plus facilement habitable et exploitable que la grande forêt. Défrichements et brûlis ont alors contribué au maintien de cette savane, en région tropicale à vocation forestière.

(1) Travaux inédits de Roland Portères.

(2) R. PORTÈRES, *Ann. agr. A. O. F.*, 1937, p. 73-78.

(3) J. MIÈGE, *C. R. du Congrès international des africanistes de l'Ouest*, 1953, p. 27-29.

(4) Y. BERLIER, B. DABIN et N. LENEUF, *VIe Congrès de la Société intern. de la Science du sol*, Paris, Communication V-81, 1956.

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Rubiacées. Développement de l'embryon chez le* Diodia Dasycephala *Cham. et Schlecht.* Note de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

L'embryogénie du *Diodia Dasycephala*, en confirmant les résultats obtenus par R. Souèges, tend à démontrer que les Rubiacées répondent uniformément au type embryonomique des Solanacées. Des divergences secondaires ont été relevées cependant, dans l'édification de la partie cotylée, entre cette espèce et celles qui avaient été étudiées précédemment.

Les renseignements que nous possédons sur l'embryon des *Diodia* se limitent, à ma connaissance, à la description du suspenseur qui est long, unisérié, mais diffère de celui des *Sherardia* par l'absence de formations haustoriales ([1]); cet organe serait comparable à celui du *Richardsonia pilosa* H. B. et K., plante dont l'embryogénie a été étudiée récemment par R. Souèges ([2]). Les *Diodia* et les *Richardsonia* sont des Psychotriinées, sous-tribu des Coffées; leurs caractères embryonomiques sont probablement comparables. C'est effectivement ce que démontre l'observation des principaux stades du développement embryonnaire chez le *Diodia Dasycephala* Cham. et Schlecht.

La première génération est représentée par un proembryon cloisonné transversalement en une cellule apicale, *ca*, et une cellule basale, *cb* (*fig.* 1). A la deuxième génération, la tétrade est linéaire, en C_2; elle comporte, provenant de *ca*, les cellules *l* ou *cc* et *l'* ou *cd* et, provenant de *cb*, les cellules *m* et *ci* (*fig.* 2). Les éléments *m* et *ci* entrent en division avant que les cellules *l* et *l'* se soient cloisonnées (*fig.* 3 et 4); ainsi, à la troisième génération, caractérisée par la formation des quadrants aux dépens de *l* et *l'* (*fig* .8 et 9), le proembryon comporte, non pas huit, mais onze ou douze blastomères, répartis en neuf ou dix étages. Par contre, la formation des octants précède généralement toute nouvelle bipartition des cellules du suspenseur *s. lato* et la quatrième génération est souvent caractérisée par des formes hexadécacellulaires, au moins en apparence régulières (*fig.* 10). A vrai dire, la cellule *d*, fille supérieure de l'élément intermédiaire *m* de la tétrade est toujours indivise et, si le suspenseur comporte les huits blastomères théoriques, c'est que la cellule *n'*, qui provient de l'élément inférieur de la tétrade, a subi une caryocinèse supplémentaire.

La production de parois périclines fait apparaître les premiers éléments du dermatogène, d'abord au niveau des octants inférieurs (*fig.* 12) puis des octants supérieurs (*fig.* 13). Dans ces derniers, le cloisonnement vertical des cellules situées sous le dermatogène isole, à l'extérieur, les cellules mères des cotylédons, et, à l'intérieur, des éléments qui continuent à se diviser longitudinalement (*fig.* 20 à 22). Contrairement à ce qui se passe

chez le *Sherardia* et le *Richardsonia*, les cellules situées autour du prolongement de l'axe hypocotylé ne prendraient pas de parois transversales, même aux stades déjà avancés de l'embryogenèse (*fig.* 24). Dans les octants inférieurs, sous le dermatogène, se différencient tout d'abord, par division

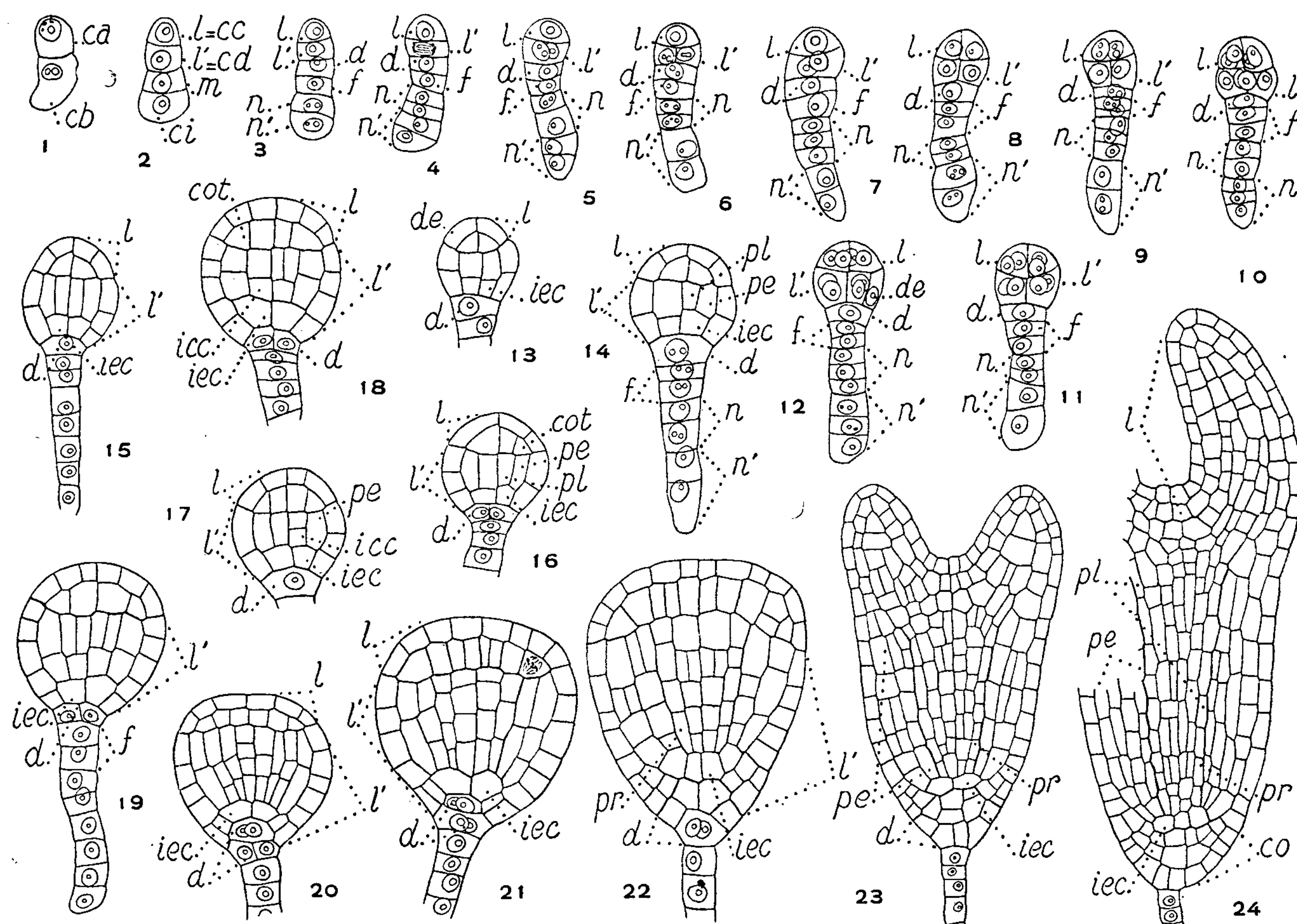


Fig. 1 à 24. — *Diodia Dasycephala* Cham. et Schlecht. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale dn proembryon bicellulaire; *l* ou *cc*, cellule-fille supérieure de *ca* ou partie cotylée; *l'* ou *cd*, cellule-fille inférieure de *ca* ou partie hypocotylée; *m* et *ci*, cellules-filles de *cb*; *d*, cellule-fille supérieure de *m* ou primordium de la coiffe; *f*, *n*, *n'*, cellules génératrices du suspenseur filamenteux; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *pr*, péricycle; *iec* et *icc*, initiales de l'écorce et de la stèle de la racine; *cot*, cellule-mère du cotylédon; *co*, coiffe. G = 320; 250 pour 23 et 24.

horizontale des éléments circumaxiaux, vers le bas, les initiales de l'écorce de la racine et, vers le haut, des blastomères qui, par cloisonnement longitudinal, permettent l'identification du périblème et du plérome (*fig.* 13, 14, 15 et 16). Les initiales du plérome prennent une paroi horizontale qui isole, vers le bas, les initiales du cylindre central de la racine, *icc* (*fig.* 1, 7 et 18) et, vers le haut, des cellules, qui, à l'aide de parois verticales, séparent vers l'extérieur, les premiers éléments du péricycle (*fig.* 19). Les initiales du cylindre central de la racine se divisent précocement et les éléments issus de cette division qui sont rejetés à l'extérieur se placent dans le prolongement du périblème de l'hypocotyle (*fig.* 22).

Les blastomères situés sous les octants contribuent à l'édification d'un suspenseur filamenteux unisérié. Seule, la cellule supérieure *d*, en se divisant verticalement en deux éléments qui prennent ensuite des parois

obliques, assure la formation de la portion centrale de la coiffe, dont les parties latérales résultent du cloisonnement longitudinal des éléments du dermatogène, dans la région inférieure de l'hypocotyle (*fig.* 18 à 24).

L'embryogénie du *Diodia Dasycephala* est tout à fait comparable à celle du *Richardsonia pilosa*; elle confirme à nouveau les hypothèses émises par R. Souèges à propos du *Sherardia arvensis* (4) et contribue à renforcer les conclusions données par cet auteur à propos du *Richardsonia.* Les Rubiacées entrent dans la famille embryogénique des Solanacées et se rapprochent tout particulièrement des *Nicotiana* dont l'embryon est remarquable par son développement très régulier. Les recherches embryologiques apportent, dans ce domaine, des renseignements très utiles pour l'établissement des classifications phylogénétiques : dans l'alliance des Polémoniales ou Solanales, elles révèlent l'existence de types embryonomiques, *Hyoscyamus niger* L., *Myosotis hispida* Schlecht., *Polemonium cæruleum* L., qui se rattachent au mégarchétype V; c'est également à ce même mégarchétype que s'apparentent l'*Asclepias curassavica* L. (5), l'ensemble, probablement, des Rubiacées et certaines espèces, au moins, des Caprifoliacées (6). On peut ainsi délimiter un groupement bien homogène qui s'oppose à ceux qui, chez les Gamopétales, possèdent comme chefs de file les archétypes du *Senecio vulgaris* ou du *Capsella Bursa-pastoris* (7). Les renseignements fournis par l'embryogénie ne s'opposent pas non plus au rapprochement, si souvent proposé, des Rubiacées et des Ombellifères, puisque, chez ces dernières, au moins les Sésélinées et les Peucédanées s'apparentent au mégarchétype V (8).

(1) F. E. LLOYD, *Memoirs of the Torrey bot. Club*, 8, 1899-1902, p. 1-112.
(2) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 5.
(3) K. SCHUMANN, dans ENGLER et PRANTL, *Die natürlichen Pflanzenfamilien*, 4, Abt. 4, p. 1, Leipzig, 1891.
(4) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1919; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 72, 1925, p. 546.
(5) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 772.
(6) P. CRÉTÉ, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1432.
(7) R. SOUÈGES, *Embryogénie et Classification*, 3e fasc. : *Essai d'un système embryogénique.* Partie spéciale : 1re période du système, Paris, 1948.
(8) R. SOUÈGES, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1948; 239, 1954, p. 1327; 241, 1955, p. 265.

GÉNÉTIQUE. — *Obtention d'hybrides intergénériques* Ægilotricum (Ægilops × Triticum) *amphidiploïdes*. Note de M. **MARC SIMONET**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Des amphidiploïdes intergénériques *Ægilotricum* ($2n = 56$) ont été obtenus entre *Ægilops ventricosa* ($2n = 28$) et *Triticum dicoccoïdes* et *Timopheevi* après traitement à la colchicine. Ces hybrides, stables et fertiles, sont comme l'*A. ventricosa*, résistants au pietin-verse. Leur croisement avec les Blés tendres ($2n = 42$) permet d'introduire cette caractéristique dans leur hérédité.

La création d'hybrides amphidiploïdes, chez lesquels le doublement chromosomique des espèces parentes permet une réduction chromatique normale, est intéressante par suite de la stabilité génétique obtenue (aucune disjonction en F_2) et de la fertilité acquise. Ce sont de nouvelles espèces ou de nouveaux Genres qui sont ainsi créés.

Les hybrides intergénériques *Ægilotricum* (*Ægilops* × *Triticum*) sont nombreux, mais peu d'entre eux sont fertiles, sauf lorsque nous obtenons l'amphidiploïdie, naturelle ou expérimentale.

L'*Ægilops ventricosa* Tausch, espèce tétraploïde ($2n = 28$) du Nord de l'Afrique a retenu notre attention; du point de vue agronomique, elle présente la caractéristique d'être résistante au piétin-verse (*Cercosporella herpotrichoides*) [1]. Cette caractéristique mérite d'être introduite chez les Blés tendres. Malheureusement l'*A. ventricosa* ne se croise pas directement avec les *Triticum vulgare* ($2n = 42$); par contre, s'unit très facilement et même librement en Algérie avec les *Triticum* tétraploïdes ($2n = 28$), tel le *T. Rodeti* de Trabut.

Au Centre de Recherches Agronomiques de Versailles, parmi nos *Ægilotricum* [2], nous avons obtenu à l'état amphidiploïde les *A. ventricosa* × *T. dicoccoïdes* (1950) et *A. ventricosa* × *T. Timopheevi* (1955).

L'amphidiploïdie est réalisée en traitant, dès la germination, le coléoptile des grains hybrides F_1 par une solution aqueuse de colchicine (0,025-0,050 %). Au stade floraison, les anthères des plantes sur lesquelles le traitement a été effectif s'ouvrent complètement libérant un pollen renfermant 90-95 % de grains bien conformés, alors que celles des plantes témoins restent indéhiscentes. Les épis ainsi modifiés (C_1) sont ensachés pour les soustraire à toute pollinisation illégitime.

Les plantes issues de ces autofécondations (C_2) sont en général à $2n = 56$, plus rarement à $2n = 54$-55. Nous avons étudié le comportement méïotique des *A. ventricosa* × *T. dicoccoïdes* et *A. ventricosa* × *T. Timopheevi*. Alors que celui des hybrides témoins est tout à fait irrégulier, à prédominance asyndétique [2], celui des amphidiploïdes à $2n = 56$ est presque normal : des chromosomes univalents (2-8) et d'exceptionnels trivalents et tétravalents (0-1) en troublent cependant quelque peu le mécanisme. En moyenne, par cellule (sur 50), il existe respectivement 54,9 et 54 éléments conjugués pour 27,4 et 27 configurations chromosomiques. La fertilité de ces hybrides, chez les meilleures plantes, est respectivement de 24,3 et 21,8 grains en moyenne par épi et de 1,9 et 1,7 grains par épillet.

Du point de vue génétique, l'*A. ventricosa* × *T. dicoccoïdes*, obtenu en 1950, s'est maintenu stable dans sa descendance. Comme l'*A. ventricosa* × *T. Timopheevi*, il est morphologiquement intermédiaire entre les espèces parentes; ce fait tenant surtout à ce que la plupart des caractères marquants, empruntés tantôt à l'un, tantôt à l'autre des géniteurs, sont

dominants. Cette dominance étant d'ailleurs le plus souvent imparfaite (*figure*).



Épis d'*Ægilops ventricosa*, de *Triticum dicoccoïdes* et de son hybride amphidiploïde.
A. *A ventricosa* ($2n = 28$); B. *A. ventricosa* × *T. dicoccoïdes* ($2n = 56$); C. *T. dicoccoïdes* ($2n = 28$).
(réduction d'un 1/4).

Dominance ♀ (*Ægilops*) pour le port couché-ascendant des chaumes; le nombre assez élevé des talles, la forme cylindrique de l'épi, de faible densité; les glumes très solides, se recouvrant légèrement; la gaine des feuilles ornée de poils marginaux et la résistance au piétin.

Dominance ♂ (*Triticum*) pour la taille assez élevée des chaumes; la taille de la feuille terminale; la longueur du dernier entre-nœud et de son col; le nombre des épillets; la carène des glumes assez marquée; les glumelles assez longuement barbues; la taille et le mode de désarticulation de l'épi; la maturité légèrement tardive; la forme allongée, la grosseur et le poids du grain.

« Transgression » en ce qui concerne la solidité de l'épi de l'*A. ventricosa* × *T. dicoccoïdes*.

Les réductions chromatiques que nous venons de signaler sont à rapprocher de celles déjà décrites par Sears [3] chez les *A. ventricosa* × *T. durum* à $2n = 28$ et $2n = 56$.

Les hybrides F_1 témoins ($2n = 28$) sont par eux-mêmes stériles. Par contre, les amphidiploïdes ($2n = 56$) nouvellement obtenus sont fertiles. Si leur utilisation directe ne peut être envisagée par suite de leur trop faible productivité, ce sont malgré tout des géniteurs de choix. En effet, leur croisement avec les blés hexaploïdes ($2n = 42$) est facile et donne des hybrides dont la fertilité s'accroît au cours des générations successives. Fait particulièrement intéressant, ces amphidiploïdes permettent donc d'introduire chez les Blés tendres, par un stade intermédiaire, la résistance au piétin si recherchée du point de vue agronomique. Sont également un apport d'origine *Ægilops* : un meilleur tallage, une plus grande résistance à la sécheresse et une plus grande souplesse quant aux exigences sur la nature du sol.

(1) R. Sprague, *J. Agric. Res.*, 53, n° 9, 1936, p. 659.
(2) *Ann. Amélior. des Pl.*, n° 2, 1952, p. 175.
(3) *J. Agric. Res.*, 68, n° 3, 1944, p. 135.

PHYSIOLOGIE. — *Protection par l'acide ascorbique contre les troubles du métabolisme du tryptophane en carence* B_2. Note de Mme **Francine Charconnet-Harding** et Mlle **Thérèse Terroine** [1], présentée par M. Maurice Lemoigne.

Une dose massive d'acide ascorbique administrée tout le long de la carence en riboflavine chez le Rat inhibe totalement l'apparition des troubles du métabolisme du tryptophane provoqués spécifiquement par cette carence. L'administration d'une dose unique de 150 mg de *dl*-tryptophane ne détermine, chez les animaux aucun accroissement anormal de l'excrétion urinaire d'acide xanthurénique et anthranilique.

Dans un travail préliminaire Daft et coll. (1952) [2] signalent une impor-

tante protection exercée préventivement par une forte dose d'acide ascorbique contre les aspects généraux de la carence en riboflavine.

Il nous a paru intéressant d'approfondir l'analyse du rôle vicariant de l'acide ascorbique en recherchant notamment s'il supprime le dérèglement du métabolisme du tryptophane provoqué spécifiquement par la carence B_2 et caractérisé par les modifications suivantes : réduction importante de la conversion du tryptophane et de la cynurénine en dérivés nicotiniques (Henderson et coll.); accroissement de l'excrétion urinaire de l'acide xanthurénique d'une part, de l'acide anthranilique et de deux de ses dérivés de l'autre (Charconnet-Harding et coll., Mason et coll.).

Dans ce but trois lots de râts mâles albinos Wistar pesant initialement 60 g sont soumis respectivement à l'un des régimes suivants : régime de carence ordinaire en riboflavine; régime carencé en cette vitamine mais additionné durant toute la durée de l'expérience de 2 % d'acide ascorbique; enfin à titre de témoin, *régime complet mais donné en quantité restreinte* égale à celle consommée par le lot privé tout à la fois de riboflavine et d'acide ascorbique.

La composition des régimes en pour-cent est la suivante : caséine 18 % ; saccharose (l'acide ascorbique est introduit à ses dépens) 68 % ; mélange salin 4 % ; graisse 8 % ; cellulose 2 %. Les régimes renferment toutes les vitamines sauf la B_2 dans les deux rations de carence.

Après 30 jours et plus encore après 60, l'évolution pondérale, quoique toujours subnormale, et l'état général des animaux carencés en B_2 mais recevant de l'acide ascorbique accusent une incontestable supériorité sur le lot carencé non additionné d'acide ascorbique.

Durant ces deux périodes les animaux des trois lots reçoivent pendant deux jours une dose massive de 150 mg de *dl*-tryptophane incorporé à leur nourriture et l'on compare leur taux d'excrétion urinaire des métabolites du tryptophane.

L'acide xanthurénique est déterminé qualitativement par la coloration verte donnée par addition d'alun ferrique à l'urine en milieu tampon bicarbonate de sodium. L'acide anthranilique et ses dérivés sont caractérisés par chromatographie sur papier selon la méthode de Dalgliesch.

De l'ensemble de nos résultats présentés dans le tableau il ressort que :

1° L'adjonction d'une forte dose d'acide ascorbique au régime de carence B_2 inhibe totalement les anomalies du métabolisme du tryptophane provoquées par cette carence. Les animaux soumis au régime privé de B_2 mais additionné d'acide ascorbique répondent normalement à une adjonction importante de *dl*-tryptophane en ne laissant apparaître dans l'urine aucune accumulation anormale des acides anthranilique et xanthurénique ;

2° L'influence favorable de l'acide ascorbique s'affermit progressivement : après deux mois de traitement l'excrétion d'acide xanthurénique est nulle, alors qu'après un mois, elle est légèrement positive;

3° Le maintien de l'intégrité du métabolisme du tryptophane pourrait être un des aspects du rôle protecteur de l'acide ascorbique en carence B_2.

Influence de l'acide ascorbique sur la réaction de rats carencés en B_2 *à l'administration d'une dose unique de 150 mg de dl-tryptophane.*

Nature des régimes.	N° des rats.	Poids des rats — après 30 j. de traitement	Poids des rats — après 60 j. de traitement	Acide xanthurénique urinaire (*) — après 30 j. de traitement	Acide xanthurénique urinaire (*) — après 60 j. de traitement	Acide anthranilique urinaire (**) après 60 j. de traitement — acide anthranilique libre.	Acide anthranilique urinaire (**) après 60 j. de traitement — sous forme d'acide o-amino-hippurique.	Acide anthranilique urinaire (**) après 60 j. de traitement — sous forme de glucuronate.
Régime normal en quantité limitée	1	111	126	—	—	—	—	—
	2	125	126	—	—	—	—	—
	3	115	120	—	—	—	—	—
Régime carencé en B_2	4	97	86	+++	++++	+	+	+
	5	80	85	+++	++++	—	—	+
	6	87	122	+++	++++	+	+	+
	7	123	112	++	++++	+	+	+
Régime carencé en B_2 et surchargé en acide ascorbique	8	160	198	+	—	—	—	—
	9	135	188	—	—	—	—	—
	10	150	184	+	—	—	—	—
	11	123	210	++	—	—	—	—
	12	133	220	+	—	+	Traces	—
	13	127	219		—	—	—	—

(*) Le signe — indique l'absence d'acide xanthurénique. Le nombre de croix est représentatif de l'intensité de la coloration due à l'acide xanthurénique.

(**) Le signe — indique l'absence du dérivé; le signe + indique sa présence.

La cause intime de la protection exercée par l'acide ascorbique contre le dérèglement du métabolisme du tryptophane en carence B_2 reste à rechercher : l'acide ascorbique possède-t-il une action d'épargne vis-à-vis de la riboflavine ou agit-il directement sur les processus de dégradation du tryptophane ? Des études actuellement en cours nous permettront de répondre ultérieurement à ces questions.

(1) Avec la collaboration technique de M. J. Abraham, Mlles L. F. Buisson et G. Roux.

(2) F. S. Daft et K. Schwarz, *Fed. Proc.*, 11, 1952, p. 200; L. M. Henderson, I. M. Weinstock et G. B. Ramasarma, *J. Biol. chem.*, 189, 1951, p. 19; F. Charconnet-Harding, C. E. Dalgliesch et A. Neuberger, *Biochem. J.*, 53, 1952, p. 513-521 ; M. Mason, *J. Biol. chem.*, 201, 1953, p. 513-518; C. E. Dalgliesch, *Biochem. J.*, 52, 1952, p. 3-14.

ENTOMOLOGIE. — *Sur l'anatomie céphalique des larves de* Coniopterygidæ (*Névroptères Planipennes*). *Les stylets et leur musculature* (1). Note (*) de M. **André Rousset**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les larves des Planipennes possèdent un appareil de succion dont la constitution est caractéristique de cet Ordre d'Insectes. La mandibule est allongée et recourbée soit vers le dedans (*Chrysopa*), soit vers le dehors (*Osmylus*); elle est conformée en gouttière sur sa face ventrale. Une formation maxillaire, elle aussi creusée d'un sillon s'ajuste (coaptation) avec le stylet mandibulaire. L'ensemble constitue un canal suceur communiquant basalement avec l'atrium buccal. Si l'interprétation de la mandibule n'offre pas de difficultés particulières, par contre la valeur morphologique du stylet maxillaire est discutée. Certains auteurs tels que Tillyard (1922) et Weber (1954) veulent voir dans ce stylet une galéa; Crampton (1921) suggère qu'il représente le résultat de la fusion du palpifer, de la galéa et du palpe; si l'on consulte Withycombe (1925), Killington (1936) (2) et le *Traité de Zoologie* de P.-P. Grassé (3) on constate que ces auteurs considèrent l'homologie stylet-lacinia comme assez probable.

C'est en pensant à ces divergences d'opinions que nous avons entrepris l'étude des stylets mandibulaires et maxillaires chez la larve de *Coniopteryx pygmæa* End. La technique employée est celle de la reconstitution de coupes sériées.

Les stylets. — Chez *Coniopteryx*, la tête est prognathe. Les stylets, courts s'ils sont comparés à ceux de *Chrysopa* ou de *Sisyra*, sont cachés au repos par des expansions latérales membraneuses du clypéo-labre; entre les stylets s'insinuent, dorsalement et apicalement un épipharynx, en position ventrale une languette dont nous avons suggéré la nature labiale dans une Note précédente (1). Il convient de remarquer la prépondérance chez *Coniopteryx* du stylet maxillaire sur le stylet mandibulaire; au contraire chez *Myrmeleon* le stylet maxillaire est grêle et son rôle est secondaire. Les stylets sont courbés de telle sorte que, s'insérant latéralement sur la tête, ils deviennent parallèles et presque médians. Cette condition rappelle, toutes proportions gardées, celle des stylets d'*Osmylus*.

Le stylet mandibulaire possède une base élargie s'articulant au crâne par un condyle postérieur en position latérale au-dessous de la fosse antennaire, et un condyle antérieur peu marqué. Cette base possède latéralement une soie. En allant vers l'apex le stylet s'effile et se creuse progressivement d'une profonde gouttière ventrale dissymétrique dont le bord interne s'amincit et porte des ornementations en stries très fines. La pointe est aiguë.

Le stylet maxillaire, aussi long que le stylet mandibulaire, possède une gouttière dorsale de forme analogue à celle de la gouttière mandibulaire. Le bord interne aminci du stylet maxillaire recouvre médialement son correspondant mandibulaire; son bord externe, plus épais, est creusé d'une rainure longitudinale dans laquelle vient se loger une crête appartenant au bord externe du stylet mandibulaire; ce dispositif permet, assez faiblement toutefois, des mouvements longitudinaux et des mouvements de rotation. La pointe du stylet maxillaire, acérée, est pourvue de trois dents dirigées latéralement. Ces dents permettent la rétention de la proie pendant la succion. Le stylet maxillaire porte à son tiers distal une forte soie latérale flanquée de deux plus petites.

Musculature de la mandibule. — Les seuls renseignements sur la musculature larvaire des Planipennes nous sont donnés par Korn ([4]) sur *Myrmeleon europeus* Mc Lach. La musculature mandibulaire de ce Planipenne est plus développée que la maxillaire : elle comprend deux groupes de muscles antagonistes, abducteur et adducteur.

Chez *Coniopteryx*, où le jeu des stylets est différent, on rencontre les muscles suivants :

— *un muscle* part de la base de la mandibule latéralement et va sur le versant mandibulaire d'un repli formant une crête interne, fortement sclérifiée, à la limite des territoires maxillaires et mandibulaires. Cette crête sert de contrefort à la base ventrale médiale du stylet mandibulaire;

— *un groupe de deux muscles* s'insérant, l'un sur la crête postérieurement au précédent, l'autre plus latéralement sur la géna; l'insertion mandibulaire de ces deux muscles se fait sur un apodème situé près de l'articulation postérieure. Il est possible de rapprocher cette formation du processus triangulaire donnant attache aux abducteurs mandibulaires signalés par Korn chez *Myrmeleon*;

— de l'apodème part également un *muscle* (*add mdb*), plus faible que les précédents, allant à la région génale mais sous les stemmates, donc plus dorsalement. Oblique, il doit avoir un rôle rotateur.

Les trois premiers muscles s'insérant ventralement sur la capsule céphalique seraient à homologuer aux abducteurs mandibulaires typiques, bien que leurs insertions soient en position ventrale par suite de l'extension de la géna. Le muscle *add mdb* serait un adducteur : son insertion sur la capsule céphalique est plus dorsale que celle des muscles précédents.

La maxille et sa musculature. — A la base du stylet maxillaire existe une pièce membraneuse possédant une sclérification longitudinale sur laquelle s'appuie ventralement le stylet. Cette pièce semble présenter une division transversale; par analogie avec les maxilles d'autres Planipennes décrites par des auteurs précédents, nous sommes tentés de nommer la pièce basale cardo et la pièce distale stipes.

La musculature maxillaire est relativement complexe :

— *muscle* (*dp sty*) logé en entier dans le stylet qu'il traverse en oblique dorsoventralement. Il est signalé chez *Megalomus hirtus* (Linn.) par Killington ([2]). Sa contraction dilate la lumière du canal et aide à l'action de pompe des muscles pharyngiens;

— *muscle* (que nous noterons provisoirement *m*.17) intrinsèque du stylet; l'insertion dorsale se fait sur un petit apodème situé à côté de l'insertion dorsale de *dp sty*; l'insertion ventrale proximale est à la base du stylet. Il n'a pas d'homologue chez *Myrmeleon* (Korn);

— *muscle* (*tta cx*) son insertion antérieure est sur le bras antérieur du tentorium, la postérieure étant sur la base du stylet près du précédent;

— *deux muscles* à insertions antérieures sur le bras antérieur du tentorium, les postérieures sont sur une bandelette chitineuse de la pièce basale; cette bandelette s'élargit au niveau de chaque insertion musculaire, ce qui semble ainsi la diviser. Ces deux muscles correspondent au *KLt* du schéma général de Snodgrass. Ils existent chez *Myrmeleon* (Korn). Obliques, ils sont protracteurs du stylet;

— à la base du stylet s'insère un *muscle* (*ret sty*) allant sur la paroi cranienne, médialement par rapport aux metatentorinas (sur un pont hypostomien incomplet). Il pourrait être comparé au « *promotor maxillaris* » de *Myrmeleon* (Korn) bien que son rôle chez *Coniopteryx* soit différent : de par sa position il est rétracteur du stylet;

— *muscle* (*flcc*) adducteur, il relie la base du stylet au métatentorium.

Interprétation. — Il apparaît donc que la musculature de cette maxille, très modifiée par rapport à une maxille possédant palpe et lobes, est d'interprétation délicate. Mais il semble très vraisemblable que le stylet ne peut être homologué à un lobe seul. En effet ce stylet possède des muscles intrinsèques : *dp sty* et *m*.17, de plus le muscle noté *tta cx* peut être homologué à un sternocoxal (le tentorium étant considéré comme partiellement d'origine sternale) et être comparé à un *KLt* de Snodgrass (1935). Le fléchisseur cranien de la lacinia, assez constant chez les Insectes, est représenté par le muscle noté *flcc*. La présence de ce *flcc* indique qu'une partie du stylet est de nature liciniale. En plus de la lacinia, il faut admettre une partie coxale; mais rien ne nous permet, jusqu'à présent, de voir également dans ce stylet un domaine appartenant au deuxième coxa (galéa par exemple).

Quant à la pièce basale, plusieurs hypothèses peuvent être soutenues : elle représente soit un cardo et une partie stipitale, soit un cardo divisé en proxi- et disticardo; mais dans ces deux cas la pièce basale appartient au premier coxa, la fragmentation qui apparaît est d'ordre mécanique. L'anatomie comparée de types de maxilles moins modifiées que celles de *Coniopteryx* permettra d'étendre et de préciser ces homologies.

(*) Séance du 10 septembre 1956.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 934.

(2) *A monograph of the British Neuroptera*, Ray Society, London, 1936.

(3) Tome X, premier fascicule, p. 40.

(4) *Zool. Jahrb.* (*Anat.*), 68, 1943, p. 273-330.

ENTOMOLOGIE. — *L'anesthésie des proies, l'oophagie et la ponte chez* Tiphia femorata F. Note (*) de M. **Hippolyte Janvier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Des *Tiphia femorata* F. femelles, surprises pendant qu'elles exploraient à la marche la surface d'un terrain de quelques ares, m'ont permis d'observer chez cette espèce : l'anesthésie des proies, la destruction de l'œuf pondu sur ces dernières par une autre femelle et d'assister à la ponte de l'œuf de remplacement.

Le sol exploré, formé de limon asséché, reposait sur un lit de galets, en bordure de l'Aygues, près de Verclause (Drôme). Poursuivies par un cortège de mâles, il y eut des accouplements et bientôt les femelles fécondées s'enfouirent dans la couche de limon. Une coupe pratiquée dans le sol mit à découvert, entre 30 et 50 cm de profondeur des cocons de *Tiphia*, des femelles et des larves d'*Amphimallon.* A l'examen, ces larves apparurent, les unes, porteuses d'un œuf sur la face ventrale ou d'une larve d'éclosion récente, les autres, pourvues en plus, d'un ou de plusieurs onglets brunâtres ayant fixé autant d'œufs disparus; quelques larves d'*Amphimallon* montraient une face ventrale intacte.

Pour faciliter l'observation et les rencontres, proies et prédatrices furent introduites dans des tubes à essai contenant du limon en miettes. En quelques minutes les larves d'*Amphimallon* s'y creusent une loge où elles demeurent en repos. Une *Tiphia* fécondée, introduite à ce moment dans un tube s'ouvre passage à travers les miettes, les écartant avec ses mandibules et ses pattes. Dès que la prédatrice parvient à 1 ou 2 cm de la loge occupée par une proie, celle-ci entre en agitation. La *Tiphia* arrête un instant sa progression, ses antennes seules vibrent par transes; puis, lentement, elle reprend son avance en contournant la loge.

Une brèche étant ouverte dans la paroi, la proie dresse sa tête et ses pattes et les abat violemment vers la prédatrice qui tente d'éviter le choc. Pendant ces assauts répétés, elle prend position face au thorax et d'un bond l'enserre entre ses tarses, ses mandibules pincent un repli dorsal, son abdomen s'incurve vers la face ventrale et l'aiguillon plonge profondément entre les pattes intermédiaires. Cramponnée sur le flanc de sa proie, soulevée par ses violentes contractions, elle maintient l'aiguillon en place jus-

qu'à l'immobilisation complète de la victime. Cette lutte dure de 50 à 60 secondes, parfois jusqu'à 80.

Couchée sur le flanc, la proie se prête, sans réaction apparente, à l'examen minutieux que lui fait subir la prédatrice. Celle-ci inspecte pli par pli la face ventrale de l'abdomen. Dès qu'elle découvre un œuf de *Tiphia femorata*, elle en perce la coque avec ses mandibules et en absorbe le contenu. Elle consomme jusqu'au moindre fragment de coque et ne laisse en place que l'onglet brunâtre de fixation. Si, au lieu d'un œuf en voie d'incubation, elle découvre une jeune larve dont l'abdomen est encore protégé par la coque, elle la dévore et n'en laisse que la tête. Par contre, elle respecte une proie qui porte sur sa face ventrale une larve de *Tiphia* plus avancée. Une *Tiphia* en instance de ponte peut demeurer une semaine enfermée dans un tube avec une proie sur laquelle elle a déjà pondu un œuf, sans pondre un deuxième œuf sur la même. Elle ne détruit pas, non plus, son œuf pour en pondre un second. Mais mise en présence d'une proie portant un œuf étranger elle se livre aussitôt à l'anesthésie, à la destruction de l'œuf et à la ponte. Elle peut même effectuer trois anesthésies, trois destructions d'œuf et effectuer trois pontes en une après-midi, après huit jours de réclusion avec une proie portant son œuf.

L'examen de la face ventrale de l'abdomen et la consommation de l'œuf occupent la femelle pendant 2 à 3 mn et un temps moindre s'il n'y a pas d'œuf. La prédatrice entreprend alors la seconde phase de l'anesthésie. Sa tête orientée vers la face ventrale de la paroi, elle lui mordille les pattes. Successivement ses mandibules pincent fémurs, tibias et tarses. Pendant ce temps l'extrémité de son abdomen glisse sur la face dorsale du thorax et de l'abdomen, donnant ici, puis là, sans ordre apparent, une série de 20 à 30 piqûres légères. Chacune des piqûres dure de 1 à 2 s. Certains segments en reçoivent deux, d'autres une seule et quelques-uns ne semblent pas être touchés. Après cette seconde phase, la proie paraît plus assouplie.

La *Tiphia* creuse une cavité sous la proie; soulève celle-ci sur son dos, la traîne par une extrémité, puis la repousse et c'est à la suite d'une série de tractions et de poussées qu'elle parvient à la dresser en arc sur ses deux extrémités. Elle dégage ensuite autour un espace suffisant pour circuler et se place au sommet de l'arc, glisse vers la face ventrale de la proie son abdomen dont l'extrémité suit un pli, puis un autre, entreprend quelques oscillations entre le thorax et les derniers segments abdominaux et après tâtonnement se fixe dans un pli libre. Animé de pulsations lentes, l'abdomen sécrète et applique la substance gluante, puis l'œuf apparaît blanchâtre, enveloppé à demi dans la glue de l'onglet.

Le premier œuf est généralement pondu dans le pli abdominal qui sépare le 4e du 5e segment. On le trouve encore dans le pli 3-4 et dans le pli 5-6; mais dès que le nombre des onglets augmente, l'emplacement de l'œuf

s'écarte de ces positions et on peut le trouver dans le pli 2-3, ou dans le pli 7-8.

Proies examinées.	Œuf frais.	Onglets.	Œufs détruits.	Anesthésies subies.
5	1 sur chacune	0	0	1 s/c
4	1 »	1 s/c	1 s/c	2 »
3	1 »	2 »	2 »	3 »
1	1 »	3 »	3 »	4 »
2	1 »	4 »	4 »	5 »
1	1 »	5 »	5 »	6 »
2	1 »	6 »	6 »	7 »
1	1 »	8 »	8 »	9 »
1	1 »	9 »	9 »	10 »
20				

Les proies de *Tiphia femorata* recouvrent le mouvement et la sensibilité progressivement. On voit d'abord leurs antennes et leurs palpes maxillaires effectuer de légères oscillations, puis le corps entier peut se mouvoir une heure après la ponte.

(*) Séance du 10 septembre 1956.

La séance est levée à 15 h 50 m.

L. B.



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES D'AOUT 1956.

Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc national Albert. Mission G. F. De Witte 1933-1935. Fasc. 85 : *Acari*, par JEAN COOREMAN (Bruxelles). Fasc. 86 : 1. *Tingidæ*, by CARL J. DRAKE (Ames. Iova) ; 2° *Colydiidæ*, by ROBERT D. POPE (London) ; 3° *Anisopodidæ*, par ROGER TOLLET (Bruxelles) ; 4° *Gasteruptionidæ*, par JEAN-J. PASTEELS (Bruxelles). Bruxelles, 1955-1956; 2 fasc. 28 cm.

Id. Exploration du Parc national de la Garamba. Mission H. De Sæger en collaboration avec P. Baert, G. Demoulin, I. Denisoff, J. Martin, M. Miche, A. Noirfalise, P. Schœmaker, G. Troupin et J. Verschuren (1949-1952). Fasc. 3 : *Turbellaria*, by ERNESTO MARCUS (São Paulo); Fasc. 4 : *Flore des spermatophytes du Parc national de la Garamba*. I. *Gymnospermes et monocotylédones*, par GEORGES TROUPIN (Bruxelles). Bruxelles, 1955-1956; 2 fasc. 28 cm.

Id. *Les Buffles du Congo belge*, par PAUL DALIMIER (Bruxelles). Bruxelles, 1955 ; 1 fasc. 28 cm.

Le Parc National Albert. La Plaine, par H. DE SAEGER. Extrait de *Parcs Nationaux*, Vol. 10, fasc. 4. Gembloux, J. Duculot, 1955; 1 fasc. 27 cm.

Energia atomica para la paz, par G. E. VILLAR. Extrait de la *Revista de Ingeniera*, n°s 571, 572, 573 et 574. Montevideo, Impresora, L. I. G. U., 1956; 1 fasc. 28 cm.

Sur la droite de Simson, par VICTOR THÉBAULT, in *Mathesis*. T. LXV, n°s 4-5-6. Gembloux, Jules Duculot, et Paris, Gauthier-Villars, 1956; 1 fasc. 25 cm.

Faculté des sciences de Paris. Séminaire Albert Châtelet et Paul Dubreil. 7e année : 1953-1954. *Algèbre et théorie des nombres. — Partie complémentaire : Demi-groupes*. 2e tirage multigraphié.

École Normale Supérieure. Séminaire Henri Cartan. 2e année 1949-1950. *Espaces fibrés et homotopie*. 2e édition multigraphiée revue et corrigée.

Documentation mathématique. Textes publiés sous la direction de PAUL BELGODÈRE. Fasc. 3-33 : *Liste des membres de la Société mathématique de France à la date du* 30 *juin* 1956. Fasc. 5-35 : *Listes d'envoi des échanges du Bulletin de la Société mathématique de France, des Annales de l'Institut Henri Poincaré et des Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure*. Paris, Secrétariat Mathématique, 1956 ; 5 fasc. polycopiés, 26,5 cm.

Université de Paris. Les Conférences du Palais de la Découverte. Série A, n° 222. *Les activités scientifiques et techniques de la Faculté des sciences de Nancy. Le problème des écoles nationales supérieures d'ingénieurs*, par M. le Doyen JEAN DELSARTE. Conférence faite le 26 mai 1956; 1 fasc. 18,5 cm.

Union internationale de chimie pure et appliquée. *Comptes rendus de la XVIIIe Conférence. Zürich* 20-28 *juillet* 1955. Paris, Maison de la Chimie, 1956; 1 vol. 27 cm.

Royaume de Belgique. Ministère des Colonies. Commission de Géologie. *Carte géologique du Congo belge et du Ruanda-Urundi. — Légende générale.* 4e édition. *Additions et Modifications*, 31 décembre 1955. Liége, Imprimerie H. Vaillant-Carmanne ; 1 fasc. 30 cm.

Société française de métallurgie. *Journées d'automne* 1956 : 22-27 octobre 1956. *Avant-programme et résumés des communications.* Paris, juillet 1956; 1 fasc. 21 cm.

Le passé et l'état actuel de la bibliographie slovaque. — Les Bibliothèques èn Slovaquie dans le passé et à présent. Martin (Slovaquie), Bibliothèque nationale slovaque « Matica slovenská », 1955; 2 fasc. 23,5 cm.

Ministère de l'Agriculture. *Bulletin du jardin botanique de l'Etat.* Bruxelles. Vol. XXVI, fasc. 2. *Les rhodophylles du Congo belge d'après les récoltes de* Mme *Goossens-Fontana*, par HENRI ROMAGNESI. Bruxelles, 1956; 1 fasc. 27 cm.

Analisis algebraico, par GODOFREDO GARCIA et ALFRED ROSENBLATT. Lima, 1955; 1 vol. 24,5 cm.

Immunity, by HIDEO MORIYAMA. Tokyo, 1955; 1 vol. 23 cm.

The nature of viruses and the origin of life, by HIDEO MORIYAMA. Tokyo, 1955; 1 vol. 23 cm.

Ve Congrès international de Chronométrie. *Procès-verbaux et Mémoires*, recueillies par PAUL LIBESSART et présentés par RENÉ BAILLAUD. Vol. III. Numéro spécial des *Annales française de Chronométrie.* Observatoire national de Besançon, 1956; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. A. Pérard).



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 SEPTEMBRE 1956.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. **Gaston Julia** signale la présence de MM. **Murray Protter**, Professeur de mathématiques à l'Université de Berkeley et **Gabor Szegö**, Professeur de mathématiques à l'Université de Stanford. M. le Président leur souhaite la bienvenue ainsi qu'à M. **Dmitri Ivanenko**, Professeur de physique théorique à l'Université de Moscou, également présent, et les invite à prendre part à la séance.

M. **Arnaud Denjoy** s'exprime en ces termes :

La Société Mathématique autrichienne a réuni à Vienne du 17 au 23 septembre un Congrès auquel elle tenait à donner un caractère international. L'Académie des sciences avait été invitée à s'y faire représenter. M. Garnier et moi-même nous sommes acquittés du rôle qu'elle nous avait confié. Il y avait environ 500 participants dont le plus grand nombre étaient étrangers à l'Autriche. La plupart des 18 français présents ont fait des communications importantes, écoutées avec intérêt. De nombreuses nations avaient envoyé des délégués, aussi bien les pays occidentaux, que les républiques de l'Est. Vienne, plaque tournante de l'Europe par sa position géographique, recevant des quatre points cardinaux des messages qu'elle retransmet là où ils sont attendus ou accueillis avec curiosité, attention et intérêt, avait attiré de partout des mathématiciens empressés à s'y rencontrer. Ce Congrès a obtenu le résultat habituel, il a permis la notification immédiate à un nombreux public des derniers résultats de la recherche et il a donné aux savants l'occasion d'établir ou de renouveler entre eux des relations personnelles, dont le progrès de la science ne manque pas de profiter.

Pour agrémenter nos travaux, le Comité directeur mena le Congrès en excursion au col de Sommering et aux alentours les plus pittoresques de Vienne. On nous a fait admirer les réalisations sociales accomplies en cette ville dans l'ordre de l'habitat et de l'urbanisme populaires. Une brillante réception offerte par le bourgmestre servit de séance de clôture au Congrès.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir du péridiaminonaphtacène.* Note (*) de MM. **Charles Dufraisse, André Étienne** et **Bernard Rütimeyer.**

La diamine s'autoxyde en aminonaphtacènequinonemonoimine, laquelle, traitée par les lithiens méthylique et phénylique, donne à son tour les iminoquinols correspondants. Les constitutions sont établies par transformations en divers dérivés, en particulier des périmidines, ainsi que par études comparatives des spectres d'absorption.

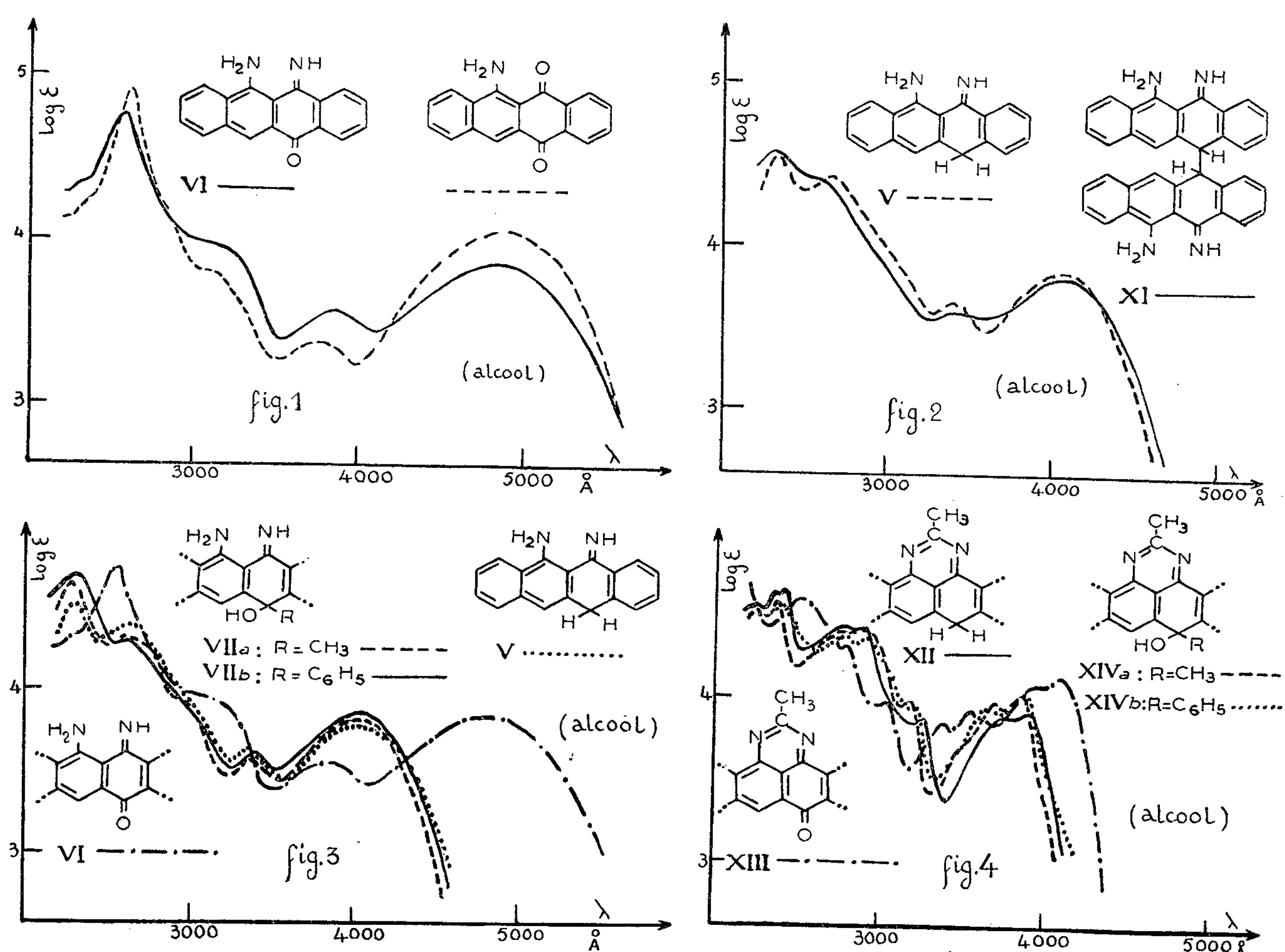
On s'était proposé dans ce travail d'appliquer au péridiaminonaphtacène, forme aminoiminée, V, le procédé de synthèse trouvé antérieurement (³) pour le monoaminonaphtacène mésophénylé, I. La méthode était basée sur la suite de trois réactions : d'abord, autoxydation de l'amine en iminoquinone, II, puis formation de l'hydroxy-imine, III, par attaque préférentielle du carbonyle par les organométaux, et, enfin, hydrolyse de la fonction imine avec production de l'hydroxynaphtacénone, IV. Dans le cas de la diamine (⁴), V, on espérait atteindre ainsi le composé IX, dans lequel se reconnaît la partie médiane de la tétracycline, X, et ouvrir ainsi une possibilité à la synthèse de ce corps. Cette étude préliminaire s'est heurtée, comme on va le voir, à des difficultés imprévues au dernier stade des transformations.

a. Ainsi qu'il l'a été signalé (⁴) la diamine V est extrêmement altérable à l'air dans son état brut ; elle est beaucoup moins fragile à l'état pur. Mais, contrairement à ce que l'on aurait supposé, il n'est pas avantageux de pratiquer l'autoxydation sur le produit brut, parce que l'impureté accélératrice, d'ailleurs inconnue, catalyse en même temps la résinification. Voici comment on effectue la purification. On traite par l'ammoniaque en léger excès le sulfate acide brut, provenant de la préparation (⁴). La base libérée est essorée et lavée à l'eau en atmosphère d'azote, puis, après séchage sous vide, elle est chromatographiée, aussi promptement que possible, en cyclohexane-benzène sur alumine. Le produit pratiquement pur est obtenu par élution avec un rendement de 60 %. Une autoxydation, difficile à éviter malgré les précautions prises, donne, en outre, deux corps accessoires, que l'on recueille à part et qui sont décrits plus loin.

La diamine ainsi purifiée est devenue tellement stable à l'air qu'elle peut être recristallisée en solvants, sans précautions spéciales. Le produit tout à fait pur (F_{inst} 153-154°) est même beaucoup moins sensible à l'autoxydation que les monoamines, monoamine simple et son dérivé phénylé I ; alors que ces dernières sont entièrement oxydées par l'oxygène libre en moins de trente minutes dans l'alcool (¹), (²), la diamine pure exige plus de trois mois. Par ailleurs, les alcalis accélèrent considérablement la réaction.

b. L'autoxydation en vue de préparer l'aminonaphtacènequinonemonoimine, VI, se pratique par barbotage d'oxygène dans la solution dioxannique, rendue fortement alcaline par de la potasse méthylique. On obtient ainsi les deux produits mentionnés plus haut. L'un, qui se fait avec un rendement

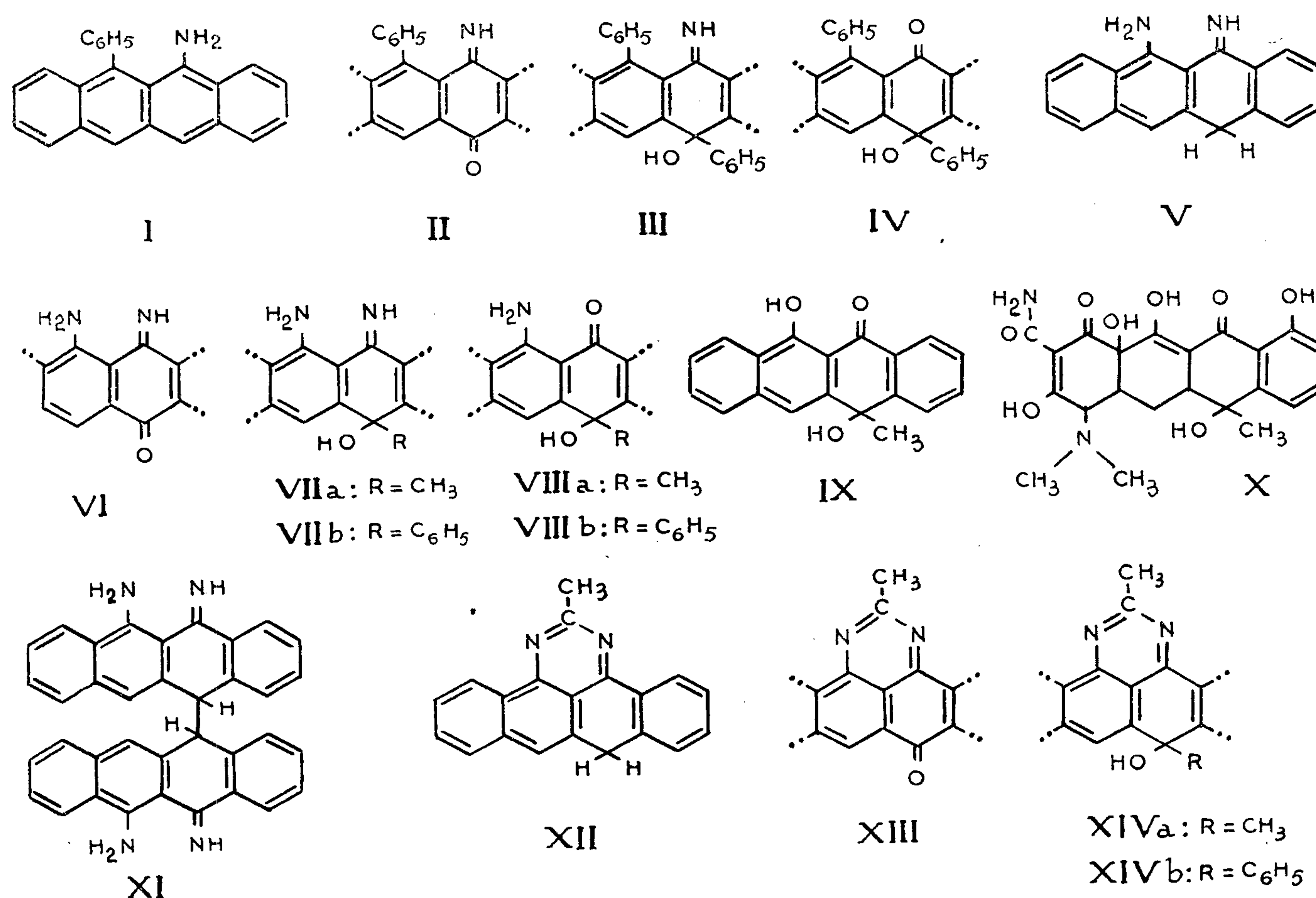
de 70 %, est l'amino-9 naphtacènequinonemonoimine-11.12, VI, attendue, $C_{18}H_{12}N_2O$, aiguilles rouge brun (benzène), F_{inst} 235-236°. Sa constitution est établie par l'hydrolyse acide en amino-9 naphtacènequinone-11.12, déjà connue ([6]); les spectres des deux corps (*fig.* 1) sont d'ailleurs fort voisins, comme le donnait à prévoir l'analogie de leurs structures. Le chlorure d'acétyle en pyridine transforme la quinonimine, VI, en la cétopérimidine XIII, $C_{20}H_{12}N_2O$, aiguilles rouges (toluène), F_{inst} 270-271°, ce qui confirme la structure adoptée (*voir* spectre, *fig.* 4).



Le deuxième corps, signalé plus haut comme satellite de la diamine, se forme régulièrement à partir de celle-ci, en réaction accessoire (Rdt 15 %), dans son autoxydation en milieu alcalin. Il se présente en bâtonnets jaune vif (anisole), F_{inst} 291-292°. Il est à considérer comme résultant d'un doublement; en cela, il est en tout point comparable au bis-(mésopériaminohydroxynaphtacényle), composé obtenu antérieurement ([7]) de manière similaire à côté des périaminohydroxynaphtacènes et provenant aussi d'une oxydation duplicative. Le corps serait donc le bis-(mésopéridiaminonaphtacényle), XI, $C_{36}H_{26}N_4$. Cette formule est en accord avec la faible solubilité du produit, la forte élévation de son point de fusion et, surtout, son spectre d'absorption, presque superposable à celui de la diamine (*fig.* 2).

c. Les organométaux, méthyllithium et phényllithium, réagissent en appa-

rence sur l'aminonaphtacènequinonemonoimine, VI, comme sur la quinone-monoiminephénylée, II, en donnant des iminoquinols, VII. On obtient ainsi, respectivement, l'amino-9 hydroxy-11 méthyl-11 naphtacénonimine-12, $C_{19}H_{16}N_2O$, VII*a*, en aiguilles jaunes (benzène), F_{inst} 218-219° et le corps phénylé correspondant VII*b*, $C_{24}H_{18}N_2O$, en prismes jaunes (benzène), F_{inst} 201-202°. Les spectres des deux corps (*fig.* 3) sont très voisins de celui de la diamine elle-même (*fig.* 3), laquelle est en réalité sous la forme aminoimine [aminonaphtacénonimine ([4])]; il en résulte que l'action des lithiens s'est normalement produite sur le carbonyle.



On a établi, en outre, la structure aminoiminée péri par une acétylation à froid, au moyen du chlorure d'acétyle en milieu pyridinique, qui donne les deux périmidines correspondantes : celle, XIV*a*, qui dérive de l'iminoquinol méthylé VII*a*, $C_{21}H_{16}N_2O$, aiguilles jaune pâle (alcool propylique), F_{inst} 196-197°, et celle, XIV*b*, qui dérive de l'iminoquinol phénylé VII*b*, $C_{26}H_{18}N_2O$, cristaux jaune pâle (mélange benzène-cyclohexane), F_{inst} 228-229° avec resolidification, puis F_{inst} 247-248°. Les structures périmidiniques ainsi créées ressortent déjà tout simplement, comme dans les autres cas analogues, des compositions centésimales qui excluent une *mono*-réaction du chlorure d'acétyle, aussi bien sur l'oxhydryle que sur l'une ou l'autre des deux fonctions azotées : l'oxygène de l'acidyle ayant été éliminé n'a pu l'être que par une *bi*-réaction du chlorure acidylique impliquant obligatoirement l'union simul-

tanée aux deux azotes. Un deuxième argument en faveur de la structure périmidinique des corps XIV*a* et XIV*b* est tiré de la considération de leurs spectres (*fig.* 4), l'un et l'autre presque identiques à celui de la périmidine simple ([4]), XII, alors que celui de la cétopérimidine XIII dérivée de l'iminoquinone VI en est assez notablement différent, tout en leur restant apparenté, comme on devait s'y attendre.

d. Les essais d'hydrolyse par les acides, en vue d'obtenir l'hydroxy-monoquinol IX, objectif initial du travail, n'ont abouti qu'à des résines. Chose singulière, il n'a même pas été possible d'atteindre les aminoquinols VIII, alors que l'on était en droit d'espérer une hydrolyse facile de la fonction iminée des corps VII *a* et VII *b*. Les constitutions, d'après ce qui précède, n'étant pas à mettre en cause pour expliquer ces résultats négatifs, ceux-ci doivent être rapportés à une sensibilité exceptionnelle aux acides des naphtacénones VIII et IX, entraînant leur résinification.

Cette dernière partie du travail appelle de nouvelles recherches sur d'autres bases.

(*) Séance du 17 septembre 1956.

([1]) C. Dufraisse, A. Étienne et B. Rütimeyer, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 641.

([2]) C. Dufraisse, A. Étienne et B. Rütimeyer, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1601.

([3]) B. Rütimeyer, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 621.

([4]) C. Dufraisse, A. Étienne et H. Vayson de Pradenne, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1744.

([5]) F. A. Hochstein, R. Pasternack et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1952, p. 1928, 3708 et 4976.

([6]) H. Waldmann et G. Polak, *J. prakt. Chem.*, (2), **150**, 1938, p. 113.

([7]) C. Dufraisse, A. Étienne et R. Bucourt, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2061.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de M. Raymond Daudel intitulé : *Les fondements de la chimie théorique. Mécanique ondulatoire appliquée à l'étude des atomes et des molécules*, dont il a écrit la *Préface*. Cet Ouvrage constitue le tome VI du *Traité de physique théorique et de physique mathématique*.

M. **Georges Darrieus** fait hommage d'un Ouvrage de M. André Ferry intitulé : *Grandeurs et Unités. Exposé critique des principaux systèmes. Système Giorgi*, dont il a écrit la *Préface*.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée d'une Cérémonie qui aura lieu à Rumigny, Ardennes, le 14 octobre 1956, à l'occasion du cinquantième anniversaire de la mort d'**Édouard Piette.**

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° André Berthelot. *Rayonnements de particules atomiques, électrons et photons.*

2° Monografie matematyczne (Warszawa). Tom XXIV. *Mechanics,* par Stefan Banach. Translated by E. J. Scott.

3° id. Tom XXVIII. *Analytic functions,* par Stanislaw Saks et Antoni Zygmund. Translated by E. J. Scott.

4° *Ciba Foundation Symposium on Paper electrophoresis.*

5° *Microscopium,* by Maria Rooseboom.

6° Association française de recherches et d'essais sur les matériaux et les constructions. *Journées d'extensométrie,* 17, 18, 19 *février* 1955.

7° *Union internationale pour la protection de la nature, créée à Fontainebleau le* 5 *octobre* 1948.

8° Union internationale pour la protection de la nature. *Présentation selon un plan d'ensemble des principales résolutions votées par les réunions techniques et les Assemblées générales de l'U. I. P. N.*

9° VI Recenseamento geral do Brasil. 1950. *Estado do Ceara. — Estado da Paraiba. — Estado Alagoas. — Estado do Espirito santo, Censo demografico. — Estado de Sao Paulo, Censos industrial, comercial e dos serviços.*

10° Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture. *Comité mixte* FAO/OMS *d'experts de la nutrition. Rapport sur la quatrième session.*

11° *Science reports of the Society for the research of theoretical chemistry.* (Kinki University, Japan). Vol. I, n° 1. Vol. II, n° 1.

12° *The international Journal of applied radiation and isotopes.* (London). Volume I, nos 1-2.

13° Académie des sciences de l'Ukraine. *Izvestia glavnoï astronomitcheskoï Observatorii.* Tom I.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Détermination effective de toutes les moyennes de Cesàro d'ordre entier pour des séries de polynomes orthogonaux comprenant ceux de Laguerre et de Hermite.* Note (*) de M. **Robert Campbell**, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans une précédente étude (1), j'avais donné une méthode de calcul effectif des sommes partielles de Fejer pour le développement d'une fonction $f(x)$ en série des polynomes orthogonaux $P_n(x)$ d'une certaine classe (F) dont je rappelle la définition :

Les P_n, dont la relation de récurrence habituelle est écrite :

$$P_n = (A_n x + B_n)\,P_{n-1} - C_n P_{n-2}$$

satisfont à une relation de la forme

$$P_n = f_n(x)\,P_{n-1} - g_n(x)\,P'_{n-1}$$

et les quantités

$$U(x) = 2\frac{f_n(x)}{A_n} - \left(x + \frac{B_n}{A_n}\right) \qquad \text{et} \qquad V(x) = 2\frac{g_n(x)}{A_n}$$

sont indépendantes de n.

J'avais signalé que ce procédé ne se généralisait au calcul des moyennes (C, k) que dans le cas des séries de polynomes de Hermite [2].

L'objet de cette Note est précisément de donner une extension du calcul des (C, k) pour toute la classe (F).

Soient $S_n^0 = S_n$, $S_n^1 = \sum_{r=0}^{n} S_r^0, \ldots, S_n^k = \sum_{r=0}^{n} S_r^{k-1}$ les numérateurs des moyennes successives (C, k), mon procédé précédent permet de calculer tout de suite S_n^1 connaissant S_n^0.

Plus précisément encore, comme

$$S_n^0 = \int_a^b \frac{\Sigma_n^0(x, t)}{x - t} f(t)\,dt \qquad \text{et} \qquad S_n^1 = \int_a^b \frac{\Sigma_n^1(x, t)}{x - t} f(t)\,dt \qquad \left[\text{avec } \Sigma_n^1 = \sum_{r=0}^{n} (\Sigma_r^0)\right],$$

on aura, d'après la linéarité de la fonctionnelle et par définition de S_n^k :

$$S_n^k = \int_a^b \frac{\Sigma_n^k(x, t)}{x - t} f(t)\,dt = \int_a^b \frac{\sum_{r=0}^{n} \{\Sigma_r^{k-1}(x, t)\}}{x - t} f(t)\,dt,$$

c'est-à-dire que Σ_n^k s'obtient à partir de Σ_n^{k-1} par la même opération $\mathcal{T}$ que Σ_n^1 à partir de Σ_n^0.

Si l'on pose $\Sigma_n^1 = \mathcal{T}\Sigma_n^0$, Σ_n^k s'obtient par simple itération de $\mathcal{T}$. Or, [cf. *loc. cit.*, p. 399, form. (10)], on peut remarquer que $\mathcal{T}$ se met sous la forme de l'opérateur linéaire

$$\mathcal{T} = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{U(x) - U(t)}{x - t} - \frac{V(x) + V(t)}{(x - t)^2}\right] \times \quad + \frac{V(x)\dfrac{\partial}{\partial x} - V(t)\dfrac{\partial}{\partial t}}{x - t}.$$

L'itération de $\mathcal{T}$ est donc immédiate. Si A_n^k désigne le dénominateur, bien connu, de σ_n^k, [moyenne (C, k) de la série], on a, avec $\Sigma_n^k = \mathcal{T}^k S_n$

$$\sigma_n^k = \frac{1}{A_n^k} \int_a^b \frac{\Sigma_n^k(x, t)}{x - t} f(t)\,dt.$$

Application. — Les deux suites de polynomes usuels appartenant à (F) sont celles de Laguerre et de Hermite. On peut calculer pour chacune d'elles la forme asymptotique du noyau de la sommation (C, k).

a. Polynomes de Hermite : $U(x) = x$, $V(x) = 2$.

On trouve, par application de $\mathcal{C}$ que, si $u\sqrt{n} = v$,

$$\lim_{n\to\infty} \sigma_n^1 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \lim_{n\to\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2}{v} \frac{d}{dv}\left(\frac{\sin v}{v}\right) f\left(x - \frac{v}{\sqrt{n}}\right) dv$$

dont le noyau s'exprime également sous la forme $2v^{-3/2} J_{3/2}(v)$ (J_n désignant la fonction de Bessel d'ordre n).

Le noyau de $\sigma_n^0 = S_n$ étant lui-même $(\sin v)/v$ c'est-à-dire $v^{-1/2} J_{1/2}(v)$, on peut se demander si le noyau de σ_n^k ne s'exprime pas facilement lui-même en fonction de $v^{-[k+(1/2)]} J_{k+(1/2)}(v)$ (cela se vérifie d'ailleurs facilement pour σ_n^2). On peut le démontrer par récurrence. En effet, dans le cas général, l'application de $\mathcal{C}$ à la forme asymptotique de Σ_n^k (c'est-à-dire, en fait, à $v^{-[k-(1/2)]} J_{k+(1/2)}$) fournit l'expression suivante en u :

$$\left(\frac{2}{\sqrt{n}}\right)^{k+\frac{1}{2}} \left\{\left(\frac{1}{2} - \frac{2}{u^2}\right) \times \quad + \frac{2}{u}\frac{d}{du}\right\} u^{-\left(k-\frac{1}{2}\right)} J_{k+\frac{1}{2}}(u\sqrt{n}).$$

En tenant compte alors de ce que

$$A_n^k = \frac{(k+1)\dots(k+n)}{n!} \sim \frac{n^k}{k!},$$

et de.

$$J_{n+1}(x) = \frac{n}{x} J_n(x) - J'_n(x),$$

on obtient pour σ_n^k la formule asymptomatique

$$\sigma_n^k = \frac{2^{k+\frac{1}{2}} k!}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} v^{-\left(k+\frac{1}{2}\right)} J_{k+\frac{1}{2}}(v) f\left(x - \frac{v}{\sqrt{n}}\right) dv + O\left(n^{-\frac{1}{2}}\right)$$

qui montre que le noyau s'exprime par les fonctions de Bessel d'ordre $k + (1/2)$. Ce résultat peut être retrouvé d'ailleurs en remarquant que l'itération de $\mathcal{C}$ donne nécessairement au noyau de σ_n^k la forme

$$\sum_{j=0}^{k} A_{2(k-j)}(u)\, u^{-(j+1)} \frac{d^j}{du^j}(\sin u\sqrt{n}),$$

les $A_r(u)$ étant des polynomes de degré r en $1/u$. On calcule leurs coefficients aisément en écrivant simplement que les quantités à intégrer n'ont pas de pôle à l'origine, ce qui redonne effectivement les coefficients des fonctions de Bessel d'ordre $k + (1/2)$.

b. Polynomes de Laguerre. — Le calcul précédent s'étend aux séries de polynomes de Laguerre, en prenant les précautions déjà signalées (*loc. cit.*, p. 401).

Les formes asymptotiques des noyaux s'obtiennent en appliquant $\mathcal{C}$ à l'expression $\Sigma_n^0 = (\sqrt{x} + \sqrt{t}) \sin 2\sqrt{n}(\sqrt{x} - \sqrt{t})$. [Il peut être intéressant pour le calcul de prendre comme variables $X = \sqrt{x}$ et $T = \sqrt{t}$. A condition de choisir f pour que les intégrales considérées aient un sens, de désigner par φ l'expression $2\sqrt{n}(\sqrt{x} - \sqrt{t})$, de se débarrasser du poids $e^{-t}t^{\alpha}$ en modifiant convenablement f, l'expression de σ_n^k est exactement la même que dans le cas précédent.]

(*) Séance du 10 septembre 1956.

(¹) *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 1954, p. 389-419.

(²) *Loc. cit.*, p. 411.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Champs de tétrapodes.*

Note de M. **Alix Aymard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les champs de tétrapodes parallèles ont été utilisés par Einstein dans sa théorie unitaire basée sur un espace-temps à courbure nulle et torsion différente de zéro. Dans la présente Note on considère dans l'espace temps Riemannien de la relativité générale des tétrapodes d'orientation variable d'un point à un autre et l'on établit la forme générale des équations du champ résultant du principe d'action stationnaire.

Considérons dans l'espace temps un champ de tétrapodes orthonormaux; en désignant par A le vecteur du genre temps et par B, C, D les vecteurs du genre espace on a les relations :

$$(1)\quad \begin{cases} A^2 - 1 = 0, \quad B^2 + 1 = 0, \quad C^2 + 1 = 0, \quad D^2 + 1 = 0, \\ (AB) = 0, \quad (AC) = 0, \quad (AD) = 0, \quad (BC) = 0, \quad (BD) = 0, \quad (CD) = 0. \end{cases}$$

Le champ ayant 16 composantes reliées par 10 relations comporte 6 arbitraires.

Équations du champ. — Nous supposerons qu'elles se déduisent du principe d'action stationnaire $\delta \int \mathcal{L}\, d\tau = 0$, $\mathcal{L}$ étant un Lagrangien fonction des composantes du champ et de leurs dérivées covariantes. On a un problème d'extremum lié dont la solution est classique : on forme le Lagrangien auxiliaire $\mathcal{L}'$ obtenu en ajoutant à $\mathcal{L}$ les équations de liaison (1) multipliées par des facteurs de Lagrange $\lambda_{(i)}$:

$$\mathcal{L}' = \mathcal{L} + \lambda_{(1)}(A^2 - 1) + \lambda_{(2)}(B^2 + 1) + \lambda_{(3)}(C^2 + 1) + \lambda_{(4)}(D^2 + 1) + \lambda_{(12)}(AB) + \lambda_{(13)}(AC) + \lambda_{(14)}(AD) + \lambda_{(23)}(BC) + \lambda_{(24)}(BD) + \lambda_{(34)}(CD)$$

on annule ses dérivées variationnelles :

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial A} &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A} + 2\lambda_{(1)}A + \lambda_{(12)}B + \lambda_{(13)}C + \lambda_{(14)}D = 0,\\ \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial B} &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial B} + 2\lambda_{(2)}B + \lambda_{(12)}A + \lambda_{(23)}C + \lambda_{(24)}D = 0,\\ \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial C} &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial C} + 2\lambda_{(3)}C + \lambda_{(13)}A + \lambda_{(23)}B + \lambda_{(34)}D = 0,\\ \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial D} &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial D} + 2\lambda_{(4)}D + \lambda_{(14)}A + \lambda_{(24)}B + \lambda_{(34)}C = 0,\end{aligned}\right.$$

et l'on élimine entre ces équations les paramètres $\lambda_{(i)}$. L'élimination est immédiate, il suffit de multiplier extrérieurement les relations (2) respectivement par A, B, C, D et d'ajouter, on obtient ainsi

$$(\mathrm{I})\quad \boxed{\left[A\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A}\right] + \left[B\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial B}\right] + \left[C\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial C}\right] + \left[D\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial D}\right] = 0.}$$

Les équations du champ s'expriment par l'annulation d'un tenseur antisymétrique du second ordre.

On peut remplacer le système des 6 équations tensorielles (I) par 6 équations scalaires obtenues en projetant (I) sur les 6 plans du tétrapode, c'est-à-dire en multipliant intérieurement (I) par [BC], [CA] etc. On a en tenant compte de (1)

projection sur [BC] : (I*a*) $C\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial B} - B\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial C} = 0;$

» » [CA] (I*b*) $C\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A} + A\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial C} = 0;$

» » [AB] (I*c*) $B\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A} + A\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial B} = 0;$

» » [AD] (I*d*) $D\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A} + A\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial D} = 0:$

» » [BD] (I*e*) $B\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial D} - D\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial B} = 0;$

» » [CD] (I*f*) $C\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial D} - D\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial C} = 0.$

On peut aussi remplacer le système (I) par 4 équations vectorielles (non indépendantes) obtenues en multipliant intérieurement (I) par A, B, C, D. En multipliant par A on a :

$$(\mathrm{I}\alpha)\quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A} - A\left(A\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A}\right) - B\left(A\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial B}\right) - C\left(A\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial C}\right) - D\left(A\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial D}\right) = 0$$

et des équations analogues pour B, C, D.

Expression tensorielle de la dérivée variationnelle. — Bornons-nous au cas où $\mathcal{L}$ ne contient que des dérivées du premier ordre $\mathcal{L} = \sqrt{-g}\,L(A_i,\ A_{j;k}\ldots)$

$A_{j;k}$ étant la dérivée covariante. La composante A_i figure dans L sous deux formes, d'abord explicitement, ensuite dans l'expression de la dérivée covariante $A_{j;k} = A_{j,k} - A_i \Gamma^i_{jk}$ si bien que l'on a :

$$\frac{d\mathcal{L}}{dA_i} = \sqrt{-g}\left(\frac{\partial L}{\partial A_i} - \frac{\partial L}{\partial A_{j;k}}\Gamma^i_{jk}\right) \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A_{i,k}} = \sqrt{-g}\,\frac{\partial L}{\partial A_{i;k}}.$$

La dérivée variationnelle s'écrit donc :

$$\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta A_i} = \sqrt{-g}\left(\frac{\partial L}{\partial A_i} - \frac{\partial L}{\partial A_{j;k}}\Gamma^i_{jk}\right) - \frac{\partial}{\partial x^k}\left(\sqrt{-g}\,\frac{\partial L}{\partial A_{i;k}}\right),$$

(3)
$$\boxed{\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta A_i} = \sqrt{-g}\left\{\frac{\partial L}{\partial A_i} - \left(\frac{\partial L}{\partial A_{i;k}}\right);k.\right\}}$$

Conservation de l'impulsion-énergie. — Multiplions intérieurement les équations (2) respectivement par $A_{,i}$ $B_{,i}$ $C_{,i}$ $D_{,i}$ ($P_{,i}$ désignant le vecteur de composantes $P_{k;i}$) et ajoutons, les paramètres λ disparaissent et il reste :

(4)
$$\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta A}A_{,i} + \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta B}B_{,i} + \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta C}C_{,i} + \frac{\delta\mathcal{L}}{\delta D}D_{,i} = 0.$$

Explicitons le premier terme :

$$\frac{\delta\mathcal{L}}{\delta A}A_{,i} = \sqrt{-g}\left\{\frac{\partial L}{\partial A_m}A_{m;i} - \left(\frac{\partial L}{\partial A_{m;k}}\right)_{;k}A_{m;i}\right\}$$
$$= \sqrt{-g}\left\{\frac{\partial L}{\partial A_m}A_{m;i} - \left(\frac{\partial L}{\partial A_{m;k}}A_{m;i}\right)_{;k} + \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}}A_{m;i;k}\right\},$$

R^p_{mik} étant le tenseur de Riemann-Christoffel, on a

$$A_{m;i;k} - A_{m;k;i} = A_p R^p_{mik},$$

ce qui permet d'écrire

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial A}A_{,i} = \sqrt{-g}\left\{\frac{\partial L}{\partial A_m}A_{m;i} + \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}}A_{m;k;i} - \left(\frac{\partial L}{\partial A_{m;k}}A_{m;i}\right)_{;k} + \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}}A_p R^p_{mik}\right\}.$$

En ajoutant les quatre termes de (4) on obtient en remarquant que les g_{pq} sont des constantes dans la dérivation covariante :

(5)
$$\left(g^k_i L - \sum_{\text{ABCD}}\frac{\partial L}{\partial A_{m;k}}A_{m;i}\right)_{;k} + \left(\sum_{\text{ABCD}}\frac{\partial L}{\partial A_{m;k}}A_p\right)R^p_{mik} = 0.$$

Le premier terme de (5) est le tenseur impulsion-énergie et il est conservatif lorsque le second s'annule ; c'est le cas lorsque dans le facteur $\left(\sum_{\text{ABCD}}(\partial L/\partial A_{m;k})\,A^p\right)$ on peut permuter circulairement m, k, p, car on a en tenant compte des

propriétés du tenseur de Riemann-Christoffel :

$$R_{pmik} = R_{ikpm} \qquad \text{et} \qquad R_{ikpm} + R_{ipmk} + R_{imkp} = 0,$$

$$\left(\sum_{ABCD} \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A_p\right) R^p_{mik} = \left(\sum_{ABCD} \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A^p\right) R_{pmik}$$

$$= \left(\sum_{ABCD} \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A^p\right) R_{ikpm}$$

$$= \left(\sum_{ABCD} \frac{\partial L}{\partial A_{m;k}} A^p\right) \frac{1}{3} (R_{ikpm} + R_{ipmk} + R_{imkp}) = 0.$$

Champs généralisés. — On peut considérer des champs comprenant outre des tétrapodes un certain nombre de scalaires ω, ... ; il suffit d'ajouter aux équations (I) les équations scalaires :

$$(\mathrm{I}g) \qquad \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \omega} = 0$$

et de compléter le tenseur impulsion-énergie par les termes — $(\partial \mathcal{L} / \partial \omega)_{,k}\, \omega_{,i}$.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la validité générale des relations réciproques de Gibert-Onsager.* Note (*) de M. **Maurice Dodé**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Les relations réciproques d'Onsager ont été obtenues par des considérations de mécanique statistique et l'on a longtemps admis que, pour la thermodynamique classique, elles constituaient un principe nouveau qu'il était nécessaire de poser en postulat.

En réalité, la mécanique statistique étant une théorie de modèle, les postulats sur lesquels elle repose doivent obligatoirement être choisis de façon à ne pas être en contradiction avec les principes de la thermodynamique classique. Les relations réciproques étant valables pour les transformations macroscopiques doivent donc être conformes au second principe.

Effectivement, R. Gibert (1) a montré que les relations réciproques d'Onsager étaient une conséquence de l'équation de Clausius, et qu'on les obtenait alors sous leur forme générale et non simplement pour le cas particulier où les flux sont des fonctions linéaires des forces. La démonstration de R. Gibert fait toutefois intervenir le milieu extérieur, et A. Péneloux (2) a montré que cela soulevait des questions délicates qui obligent, pour une démonstration rigoureuse, à utiliser un système isolé de référence. Les vitesses des réactions chimiques se passant dans un système ne peuvent en effet être considérées comme fonction des variables relatives

au milieu extérieur que si toutes les forces ont, dans le système chimique, la même valeur que dans le système extérieur.

Une démonstration plus directe est possible. La nécessité devant laquelle on semble se trouver de devoir faire intervenir un milieu extérieur au système tient en effet à ce que les raisonnements qu'on fait généralement en appliquant le second principe, en tant que principe d'évolution, ne sont pas absolument rigoureux.

En tant que principe d'évolution, le second principe exprime en effet le fait qu'il existe des processus, tel l'expérience de Joule pour la mesure de J, au cours desquels de l'énergie est cédée à une source unique ([3]), processus irréversibles qui s'accompagnent d'une création effective d'entropie, création dont l'importance est liée quantitativement aux modifications que la transformation irréversible fait subir aux variables d'état des différents systèmes impliqués dans la transformation. Toute transformation irréversible s'accompagne d'une création d'entropie qui est absolument définitive, même si cette entropie créée se perd ultérieurement dans l'immensité du milieu extérieur, celui-ci fut-il infini, et aucun artifice de calcul ou de raisonnement ne saurait éliminer la nécessité de cette création.

Une expérience du type de celle de Joule doit obligatoirement se rencontrer à la fin de tout raisonnement ou de tout calcul relatif à la détermination de l'entropie créée dans un processus irréversible. Le calcul de la variation d'entropie des divers systèmes impliqués dans une transformation irréversible $A \rightarrow B$, $(S_B > S_A)$, y compris bien entendu la portion de l'univers où se retrouve, éventuellement, en fin d'opération, l'entropie créée au cours de la transformation, exige en effet que l'on mette l'ensemble de ces systèmes en relation avec un autre système, *fictif*, grâce auquel le passage de l'état initial A à l'état final B puisse être réalisé au moyen de transformations réversibles. Au cours de ces transformations fictives, le système fictif échange différents travaux et différentes quantités de chaleur avec les systèmes réels et la grandeur de ces échanges est quantitativement liée aux variations des variables d'état des systèmes réels. Tout étant réversible, la variation d'entropie des systèmes réels est alors égale, et de signe opposé, à celle du système fictif. L'entropie des systèmes réels étant, par hypothèse, plus grande dans l'état final que dans l'état initial $(S_B > S_A)$, le système fictif a donc cédé de l'entropie et donc de la chaleur aux systèmes réels; il a, en revanche, reçu du travail. *Le système fictif a donc changé d'état*; c'est là une constatation qui est au moins aussi curieuse que le serait l'observation du mouvement perpétuel.

C'est que, bien qu'on néglige généralement de le faire, il est en effet absolument indispensable de ramener le système fictif dans son état

initial. Comme, dans ce système fictif, on dispose à la fin de travail en excès et de chaleur en moins, il est facile de le ramener dans son état initial au moyen d'expériences de Joule. Au cours de celles-ci, toute une suite de quantités d'entropie se trouvent effectivement créées, et en quantités respectivement égales aux entropies qui seront réellement créées dans les divers processus irréversibles impliqués dans la transformation réelle.

Ainsi, le calcul de l'entropie totale créée dans une transformation irréversible complexe nécessite qu'on remplace individuellement les différents processus irréversibles par des transformations réversibles mettant en jeu un système fictif, ce qui libère dans le dit système différents travaux de nature mécanique (énergie à deux sources), travaux qu'il faut ensuite céder à une source unique en créant, chaque fois, précisément la quantité d'entropie qui se trouvera réellement créée par le processus considéré se produisant spontanément dans le système réel.

Ceci montre que l'entropie créée dans un processus irréversible complexe est égale à la somme des entropies créées séparément par les différents processus irréversibles qui s'y produisent. Or, l'entropie ainsi produite dans chacun de ces processus ne dépend que des variations subies par les variables d'état qui se trouvent modifiées au cours de chaque processus considéré. La différentielle de la création d'entropie corrélative d'un processus donné, même se passant en même temps que de nombreuses autres transformations irréversibles, est donc une différentielle totale exacte.

En particulier, au cours de réactions chimiques spontanées, l'entropie dS' créée par ces réactions chimiques est uniquement fonction de l'avancement $d\xi_i$ des diverses réactions d'affinité A_i :

$$dS' = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{A_i}{T} d\xi_i = \sum_{i=1}^{i=n} F_i\, d\xi_i \tag{1}$$

et les relations réciproques de Gibert s'en suivent :

$$\left(\frac{\partial \xi_i}{\partial F_j}\right) = \left(\frac{\partial \xi_j}{\partial F_i}\right),$$

cela quel que soit ce qui se passe par ailleurs. Il en est notamment ainsi même si l'on introduit ou retire par ailleurs certains des constituants du système; alors, bien entendu, dn_i est différent de $\nu_i\, d\xi_i$, et de l'entropie peut être créée par ailleurs, en même temps, au cours de l'introduction des constituants.

Les relations de Gibert sont donc tout à fait générales.

(*) Séance du 17 septembre 1956.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2145.

(2) *Thèse* (sous presse).

(3) *Mémorial des Services Chimiques de l'État*, 31, 1944, p. 7. *Bases fondamentales de la Thermodynamique Chimique* (S. E. D. E. S.), 1956.

THERMODYNAMIQUE. — *Congélation orientée de l'eau surfondue sur des surfaces cristallines. Cas de l'iodure de plomb* PbI_2. Note (*) de MM. **Jean Jaffray** et **Robert Montmory**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Réalisation de surfaces monocristallines d'iodure de plomb par épitaxie sur mica muscovite; observation de la congélation orientée d'eau surfondue sur ces surfaces et interprétation épitaxique des phénomènes.

Pour rechercher si l'iodure de plomb provoque la congélation orientée de l'eau surfondue, le premier problème à résoudre est l'obtention d'une surface monocristalline fraîche d'iodure de plomb.

1. L'iodure de plomb cristallise dans le système hexagonal; sa maille dans le plan (0001) est l'hexagone de côté $a_0 = 4{,}54$ Å; ce plan est d'ailleurs une face naturelle très fréquente. Nous avons obtenu une plage monocristalline parallèle à ce plan par épitaxie du sel sur un clivage frais de mica muscovite en mettant à profit le fait que la tension de vapeur de l'iodure de plomb est déjà notable avant la fusion (402° C), technique d'épitaxie par sublimation déjà décrite par J. C. Monier (1).

Nous observons, comme pour l'épitaxie de la glace sur le mica, deux orientations à 90° l'une de l'autre des cristaux d'iodure de plomb (*fig.* 1) :

1° Dans l'orientation qui est de beaucoup la plus fréquente, les rangées [010] du mica et [010] de l'iodure de plomb coïncident. Cette épitaxie peut être interprétée selon la théorie de Friedel et Royer en admettant qu'il y ait coïncidence entre deux mailles $2a_0 = 9{,}08$ Å pour l'iodure et une maille $b_0 = 9{,}02$ Å du mica. L'écart paramétrique relatif $(2a_0 - b_0)/b_0$ est alors de 0,6 %.

2° On observe parfois une seconde orientation, pour laquelle les rangées [100] du mica et [010] de l'iodure de plomb coïncident. Pour interpréter cette épitaxie, on peut admettre qu'il y a coïncidence approchée entre une maille hexagonale de côté 4,54 Å pour l'iodure et une maille pseudo-hexagonale de côté 5,18 Å pour le mica. L'écart paramétrique est alors de 12 %. Cette seconde épitaxie ne donne que des cristaux isolés ou de petites plages monocristallines.

Nous avons examiné au microscope métallographique (G × 100 à 250) et photographié sur film Kodachrome les surfaces des plages cristallines obtenues dans l'épitaxie du premier type. Les plages qui semblent homo-

gènes à l'œil nu apparaissent à ces grossissements comme constituées par la juxtaposition de blocs cristallins, séparés par des contours réguliers comme on peut le voir sur la figure 3.

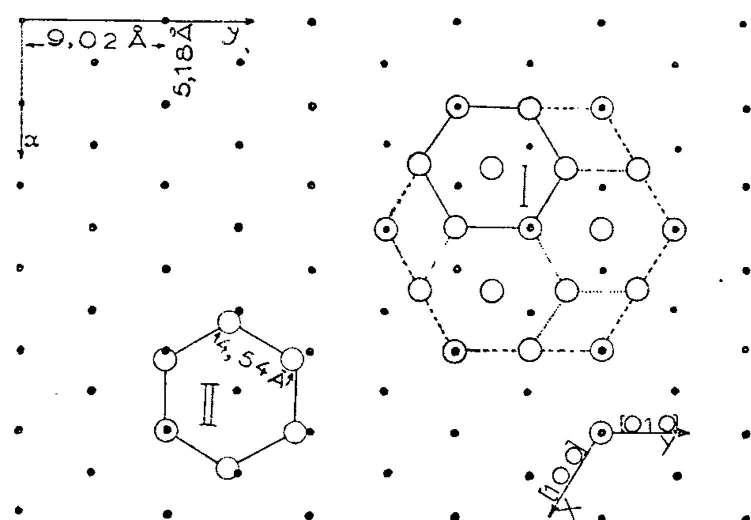


Fig. 1.

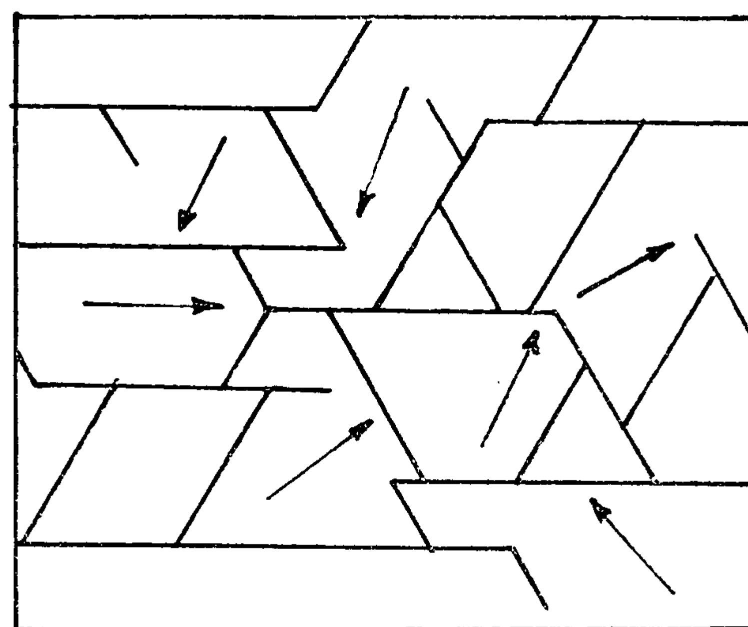


Fig. 2.

Fig 1. — Schéma montrant l'épitaxie de l'iodure de plomb sur le mica : *x*, *y*, axes cristallographiques du mica; X, Y, axes cristallographiques de PbI_2;
I, épitaxie la plus fréquente; II, épitaxie la moins fréquente.
⊙ nœuds du mica, ○ nœuds de PbI_2.

Fig. 2. — Représentation des sites où se fixent de préférence les gouttelettes d'eau.

2. *a.* Pour étudier la congélation de l'eau surfondue sur une surface d'iodure de plomb, nous avons utilisé le même dispositif que pour l'épitaxie de la glace sur le mica ([2]). L'humidification est encore réalisée avec un

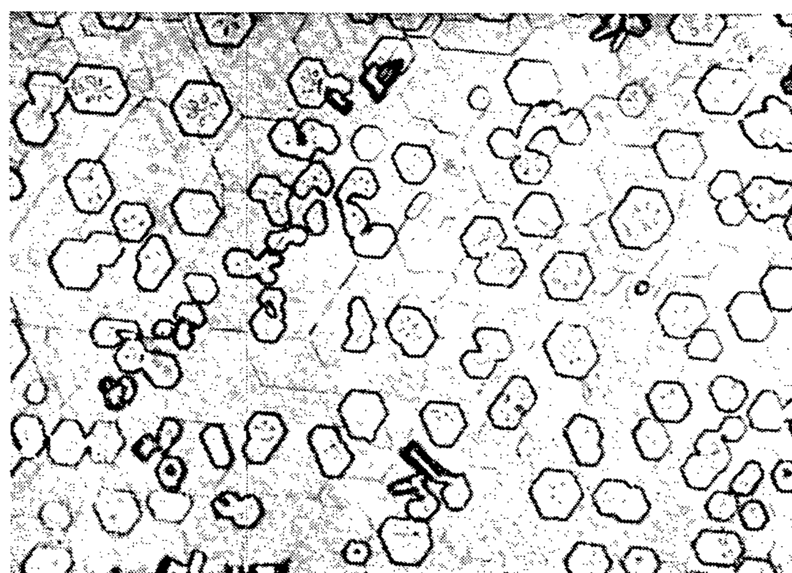


Fig. 3.

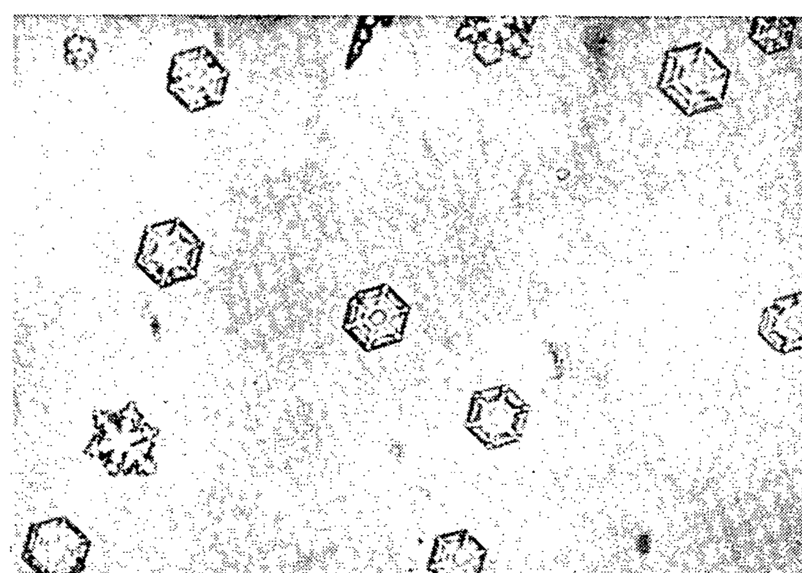


Fig. 4.

Fig. 3. — Épitaxie de l'iodure de plomb sur le mica muscovite. Croissance orientée de cristaux de glace sur cet iodure (G × 100).

Fig 4. — Épitaxie de la glace sur l'iodure de plomb (plage homogène) (G × 100).

micropulvérisateur fournissant un aérosol dont les gouttelettes ont au maximum quelques microns de diamètre. L'observation au microscope permet de constater que les gouttelettes se fixent *de préférence* en des

points particuliers de la surface cristalline. La figure 2 montre que ces points se situent sur les lignes d'intersection des blocs cristallins. On constate que les gouttelettes se déplacent dans le champ de vision du microscope, puis viennent se fixer aux points désignés par une flèche sur la figure. En ces points, les gouttelettes se transforment en cristaux de glace lorsque la température descend au-dessous de — 9° C environ. Une étude en cours nous permettra de préciser ultérieurement ces phénomènes.

b. Nous avons observé et reproduit à volonté la congélation orientée de l'eau surfondue sur l'iodure de plomb. L'orientation obtenue est *unique*. On peut l'interpréter en admettant l'existence d'une épitaxie entre le cristal de glace et l'iodure de plomb. Celle-ci correspond aux caractéristiques suivantes :

Les rangées [100] de l'iodure et [100] de la glace coïncident. Les faces latérales des cristaux de glace sont parallèles aux lignes d'intersection des plages cristallines d'iodure, ce qui peut se reconnaître sur la figure 4. L'écart paramétrique relatif $(a_0 - a'_0)/a_0 = 0{,}6\%$ est faible [$a'_0 = 4{,}51$ Å est la maille de la glace dans le plan (0001)].

c. Les surfaces naturelles d'iodure de plomb se désactivent beaucoup moins vite au cours du temps que les clivages de mica. Nous avons pu obtenir de très belles épitaxies de cristaux de glace sur des plages cristallines qui avaient séjourné 15 jours au laboratoire avant d'être utilisées. Par contre, comme pour le mica muscovite, l'action orientante de l'iodure de plomb se perd pour les faces (0001) qui ont déjà donné une première épitaxie, lorsqu'on veut en reproduire une seconde. On constate une diminution progressive du nombre des cristaux de glace orientés à partir de — 9° C sans que le nombre de cristaux aberrants — qui est toujours très faible ou nul — augmente. Il semble, en outre, qu'un site qui a déjà servi une fois ne puisse être capable de produire, à la même température, un second cristal de glace.

(*) Séance du 6 août 1956.

(¹) *Thèse*, 1954, Masson, Paris.

(²) J. JAFFRAY et R. MONTMORY, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 126.

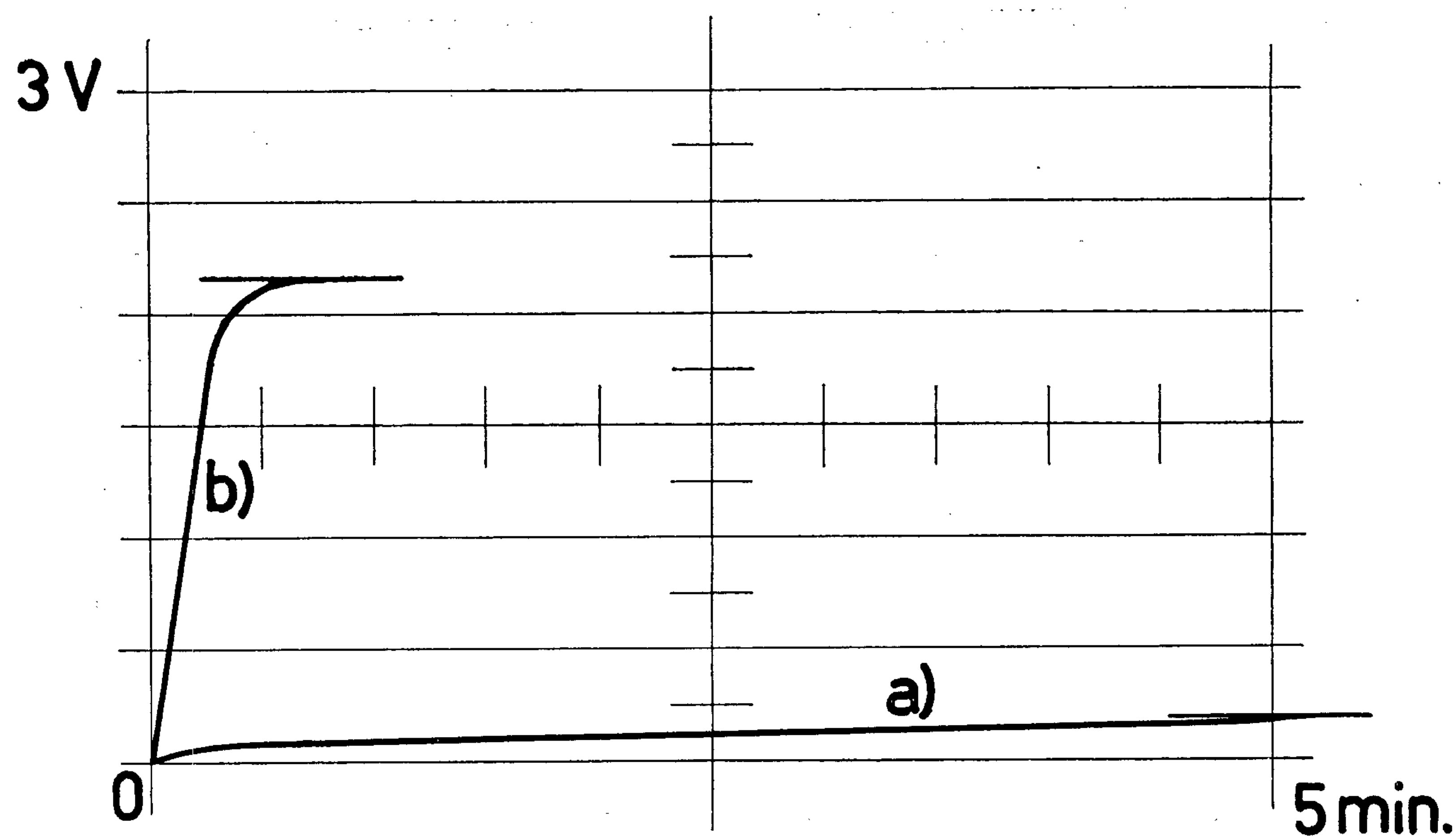
ÉLECTRICITÉ. — *Étude sur l'utilisation de thermistances pour la mesure des basses pressions*. Note (*) de Mme **MILENA VARIĆAK**, présentée par M. Jean Cabannes.

Plusieurs auteurs (¹) ont montré que les thermistances peuvent servir pour la construction des jauges à vide dans le domaine des pressions de 1 à 10^{-3} mm Hg. Le coefficient de température des thermistances étant beaucoup

plus grand que celui des métaux, nous avons pensé qu'il devrait être possible de les utiliser pour la mesure des pressions encore beaucoup plus basses. En effet, en négligeant les pertes d'énergie thermique par les conducteurs qui amènent le courant à la thermistance, la température d'équilibre est atteinte lorsque l'énergie électrique absorbée par effet Joule est égale à l'énergie thermique dissipée par conduction thermique à travers le gaz augmentée de celle dissipée par rayonnement, ce qui donne l'équation

$$r(\mathrm{T})\,i^2 = \varepsilon p \mathrm{S}(\mathrm{T}_2 - \mathrm{T}_1)\,\mathrm{T}^{-\frac{1}{2}} + \sigma \mathrm{S}(\mathrm{T}_2^4 - \mathrm{T}_1^4),$$

avec : r, résistance de la thermistance; S, surface de la thermistance; ε, une constante qui dépend de la nature du gaz; T_1, température absolue de la paroi du récipient dans laquelle se trouve la thermistance; σ, constante de rayonnement du corps noir. Puisque la mesure de la pression dans la jauge à vide se ramène à une mesure de la résistance $r(\mathrm{T})$, il s'ensuit que la sensibilité de la jauge sera augmentée par l'abaissement de la température de la paroi et par l'augmentation de la surface S de la thermistance. Nous avons fait deux séries d'expériences, l'une comprenait les essais d'abaissement de la température de la paroi, l'autre l'augmentation de la surface dissipatrice de la chaleur de la thermistance.



Chute de tension sur la thermistance perle pour un courant de 1 mA, en fonction du temps.

a. La perle est entourée d'une paroi ayant la température de la neige carbonique.
b. La perle est en contact avec une feuille mince d'étain, la paroi qui entoure le dispositif étant à la température du laboratoire.

Les expériences ont été effectuées avec des thermistances perles dont la résistivité à 20° C était de 120 000 Ω/cm et le coefficient de température — 0,0412.

Les essais consistaient en l'enregistrement, à l'aide d'un oscillographe cathodique ([2]), de la chute de tension sur la thermistance parcourue par un courant de 1 mA, en fonction du temps, lorsque la pression d'air variait brusquement de 10^{-5} à 10^{-3} mm Hg. La courbe *a* de la figure montre la variation de la chute de tension lorsque la température de la paroi était 203° K. L'équilibre thermique étant atteint, la résistance de la thermistance a augmenté de 200 Ω, tandis qu'elle n'augmentait que de 8 Ω lorsque la paroi avait la température de 293° K. Il est donc évident que, conformément à la théorie, l'abaissement de la température de la paroi augmente la sensibilité de la jauge. Toutefois l'équilibre thermique n'est atteint qu'après 5 mn environ; la jauge est très inerte, elle répond très lentement.

Pour augmenter la surface de dissipation thermique, nous avons mis une feuille d'étain en contact intime avec la perle. Le résultat obtenu avec une feuille de 1,5 cm de diamètre et de 1/100e de millimètre d'épaisseur, la paroi externe du récipient de la jauge étant à la température du laboratoire, est représenté par la courbe *b* de la figure. La réponse de la jauge est beaucoup plus rapide et beaucoup plus grande que dans le cas précédent : l'équilibre thermique est atteint en 45 s et l'augmentation de la résistance est de 2 200 Ω. Cette augmentation est telle qu'il est possible de mesurer par ce dispositif la pression jusqu'à 10^{-6} mm Hg.

(*) Séance du 17 septembre 1956.

([1]) W. DEGENHARD, *Phys. Verhdlg. Dtsch.*, 3, 1952, p. 109; Y. LORTIE, *J. Phys. Rad.*, 16, 1953, p. 317; H. GRUBER, *Glas u. Hochvakuum-Technik*, Heft 15/16, 1954.

([2]) M. VARIĆAK, *Glasnik Mat.-Fiz.-Astr.* (sous-presse).

MAGNÉTISME. — *Susceptibilités magnétiques principales du chlorure ferreux.* Note de MM. **HENRI BIZETTE**, **CLAUDE TERRIER** et **BELLING TSAÏ**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On sait qu'à l'anomalie de la chaleur spécifique du chlorure ferreux, découverte par Trapeznikowa et Schubnikow ([1]), se trouvent liées des variations remarquables de la susceptibilité magnétique en fonction de la température et du champ étudiées par différents auteurs ([2]). Le fait, que la susceptibilité moyenne initiale relative aux champs faibles, présente un maximum très aigu à la température $T_\lambda = 23°K$ du « pic » de la courbe de la chaleur spécifique, laisse supposer que la substance devient antiferromagnétique au-dessous de T_λ, les moments des ions ferreux se couplant antiparallèlement suivant l'axe ternaire du cristal ([3]). Cette hypothèse a été vérifiée récemment ([4]) par l'étude du spectre magnétique de diffraction neutronique. La variation de χ_{moy} en fonction de H ayant fait l'objet de diverses interprétations ([3]) et ([5]), il nous a semblé

nécessaire de préciser la nature des phénomènes, en déterminant sur un monocristal les valeurs des susceptibilités principales.

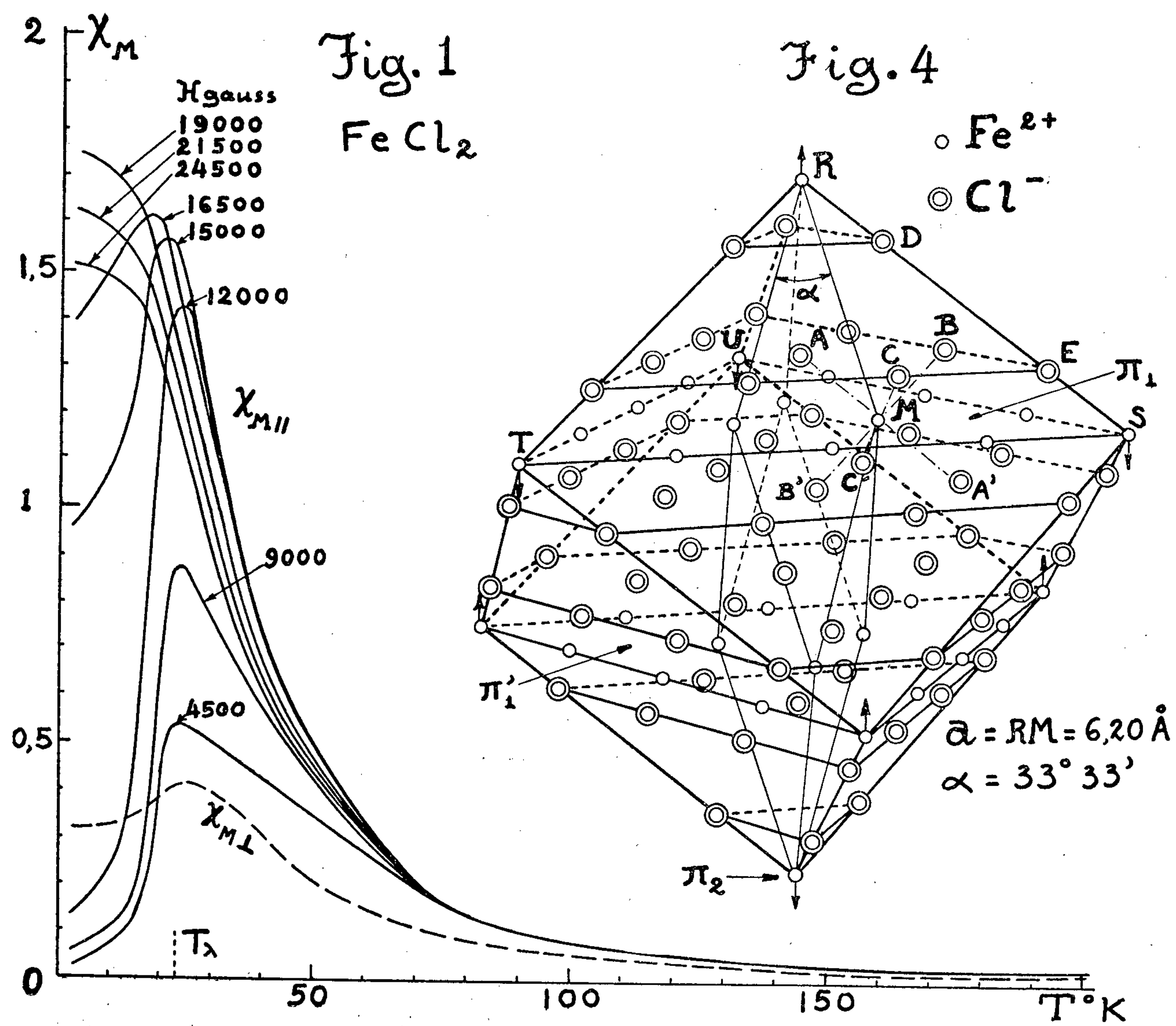
La susceptibilité $\chi_\perp$, mesurée quand le champ est normal à l'axe ternaire, est indépendante du champ dans tout l'intervalle de température étudié; elle possède une valeur quasi indépendante de T au-dessous de T_λ (*fig.* 1).

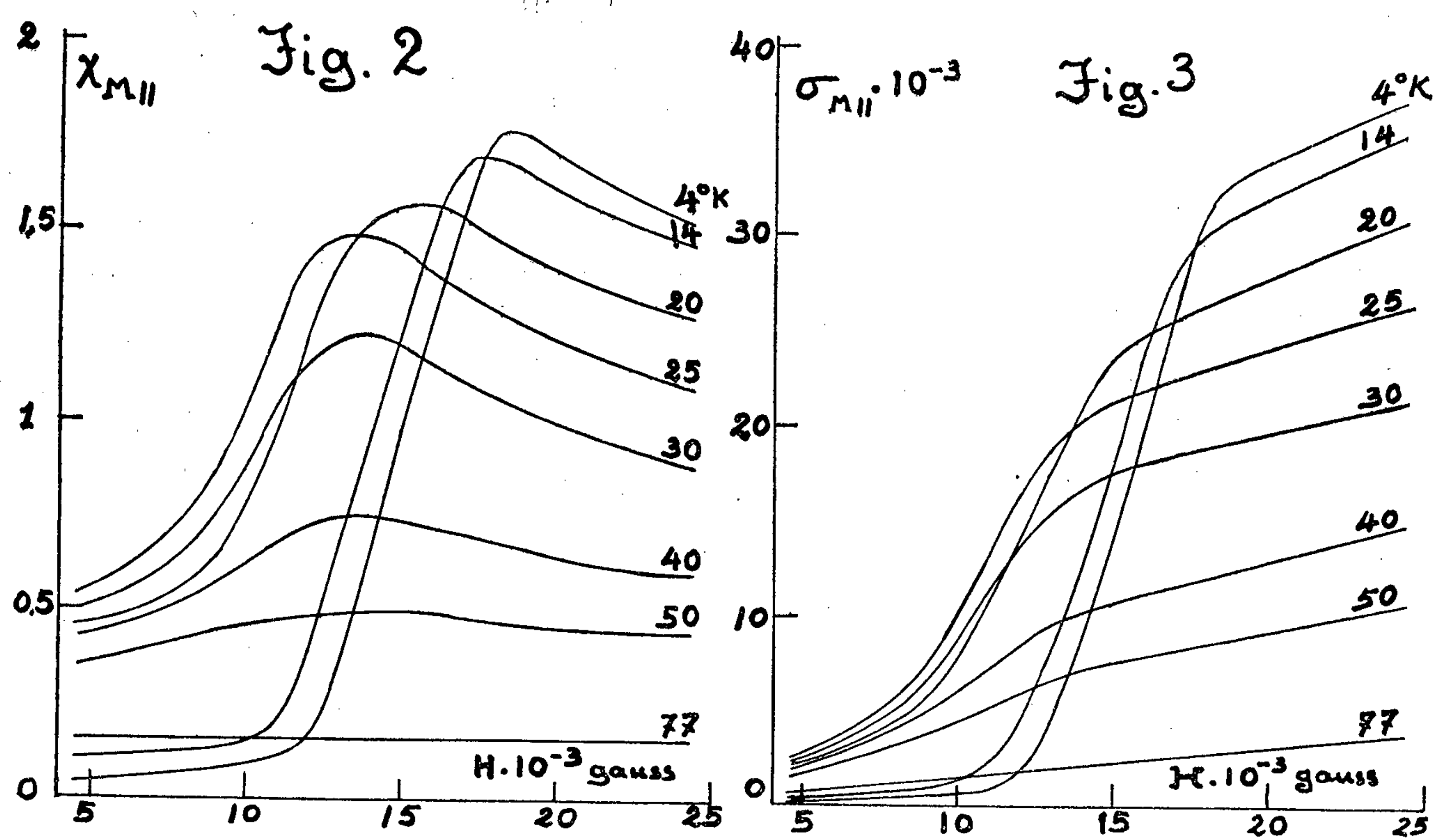
La susceptibilité $\chi_\parallel$, mesurée quand le champ est parallèle à l'axe, varie avec l'intensité du champ aux températures inférieures à 75° K. Si H n'est pas trop élevé, $\chi_\parallel$ passe par un maximum très accusé à T_λ. Quand H croît, le maximum se déplace vers les basses températures, ainsi que Shlayt (6) l'a signalé. N'ayant effectué aucune mesure au-dessous de 2° K, nous ne pouvons préciser si, dans des champs dépassant 19 000 gauss, $\chi_\parallel$ est au-dessous de 2° K, indépendante ou non de la température.

Les courbes de la figure 2 représentent les valeurs de $\chi_\parallel$ en fonction de H, à différentes températures. Elles présentent un maximum qui, aux températures inférieures à T_λ, se produit pour une intensité du champ d'autant plus élevée que la température est plus basse.

Les courbes d'aimantation (*fig.* 3) relatives aux températures inférieures à 23° K se coupent les unes les autres. Bien qu'à 4° K la saturation ne soit pas atteinte dans un champ de 24 000 gauss, l'aimantation, égale à 36 500 u. é. m., dépasse notablement la valeur $M_s = 22\,340$ de l'aimantation à saturation correspondant à un blocage complet des moments orbitaux de l'ion ferreux par le champ cristallin.

La structure du chlorure ferreux a été déduite par Pauling et Hoard (7) de leur étude du chlorure de cadmium et des résultats antérieurs de Ferrari, Celeri et Giorgi (8). Le cristal rhomboédrique (*fig.* 4), est formé de couches superposées, normales à l'axe ternaire, chaque couche comprenant un plan d'ions ferreux (tel que π_1), disposé entre deux plans d'ions Cl^-. Chaque ion Fe^{2+}, tel que M, est entouré de six ions Cl^- disposés aux sommets A, A′, B, B′, C, C′ d'un octaèdre régulier Ω. Le réseau peut être subdivisé en 16 réseaux antiferromagnétiques rhomboédriques, dont les arêtes (telles que RS, RT, RU), sont parallèles aux axes AA′, BB′, CC′ de Ω. Dans chacun de ces sous-réseaux, un ion ferreux, tel que R, est entouré de six ions ferreux, S, T, U, S′, T′, U′, dont les moments tendent, au-dessous de T_λ et en l'absence de champ magnétique, à s'aligner suivant l'axe du cristal, antiparallèlement à celui de l'ion R. Ce couplage indirect entre deux ions voisins, tels que R et S, se fait par l'intermédiaire de deux anions (D et E). L'existence d'une interaction directe et positive entre les ions ferreux d'un même plan coordonne les 16 sous-réseaux, de telle sorte que la structure magnétique est identique à celle indiquée primitivement par Landau (3), les plans successifs π_1, π'_1, π_2, π'_2, ..., étant aimantés alternativement en sens opposé. L'application d'un champ magnétique élevé, dirigé parallèlement à l'axe ternaire, dans le même sens que l'aimantation


Fig. 1
Fe Cl2
χM
H gauss
19000
21500
24500
16500
15000
12000
9000
4500
χM∥
χM⊥
Tλ
50
100
150
T°K
Fig. 4
Fe2+
Cl−
R
D
α
U
A
B
C
E
π1
T
M
S
B'
C'
A'
π'1
a = RM = 6,20 Å
α = 33° 33'
π2


Fig. 2
χM∥
4°K
14
20
25
30
40
50
77
H.10−3 gauss
Fig. 3
σM∥.10−3
4°K
14
20
25
30
40
50
77
H.10−3 gauss

d'une série de plans (π), provoque un renversement de l'aimantation de l'autre série de plans (π'), de telle sorte que tous les plans d'ions ferreux sont alors aimantés dans le même sens.

(1) *Phys. Z. Sowjetunion*, 7, 1935, p. 66.

(2) WOLTJER et WIERSMA, *Leiden Comm.*, **201**, *a*, 1929; STARR, BITTER et KAUFMANN, *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 977.

(3) LANDAU, *Phys. Z. Sowjet*, **4**, 1933, p. 675; SCHULTZ, *Physica*, 7, n° 5 1940 p. 413; BIZETTE, *Ann. Phys.*, (12), 1, 1946, p. 316.

(4) WILKINSON et CABLE, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, (2), 1, n° 4, 1956, p. 190.

(5) STARR, *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 984; LEECH et MANUEL, *Proc. Phys. Soc.*, (B), **69**, fasc. 2, 1956, p. 220; L. NÉEL, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1549.

(6) *Nature* (Londres), **143**, 1939, p. 799.

(7) *Z. Kryst.*, **74**, 1930, p. 546.

(8) *Rend. R. Accad. Lincei*, 9, 1929, p. 782.

MAGNÉTISME. — *Étude par diffraction de neutrons du grenat ferrimagnétique* $Y_3Fe_5O_{12}$. Note de MM. **FÉLIX BERTAUT**, **FRANCIS FORRAT**, **ANDRÉ HERPIN** et **PIERRE MÉRIEL**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude de $Y_3Fe_5O_{12}$ par diffraction de neutrons confirme le caractère ferrimagnétique prévu par L. Néel. La position des atomes d'oxygène dans la maille a été précisée.

1. Rappelons que les corps $A_3Fe_5O_{12}$ (A, terre rare ou Y) ont la structure des grenats (1) $A_3B_2Si_3O_{12}$. Ces corps cristallisent dans le groupe I*a* 3*d*(O_h^{10}). Les atomes d'hydrogène occupent les positions générales 96 *h*. Les gros ions A sont dans les sites 24 *c* tandis que les ions Fe^{3+} se partagent entre les sites octaédriques 16 *a* et les sites tétraédriques 24 *d* (2).

Parmi ces composés, $Y_3Fe_5O_{12}$ possède la structure magnétique la plus simple : l'ion Y^{3+} n'étant pas magnétique, seuls interviendront les deux sous-réseaux de fer 16 *a* et 24 *d* (3). Suivant les idées de L. Néel (4) et par analogie avec les ferrites spinelles, le caractère ferrimagnétique de $Y_3Fe_5O_{12}$ pouvait être inféré par la structure (1). Il a été vérifié par des mesures magnétiques (5).

2. La substance a été préparée par Mlle Moesch en partant de Y_2O_3 spectroscopiquement pur, mis à notre disposition par F. Trombe. Les diagrammes de poudre ont été obtenus à l'aide du spectromètre à neutrons de la pile de Saclay décrit ailleurs (6), la longueur d'onde utilisée étant 1,23 Å. Un diagramme obtenu dans ces conditions (*fig.* 1 *a*) donne des raies dont l'intensité est la somme de deux contributions, l'une due à la diffraction nucléaire, l'autre à la diffraction magnétique. Si l'on soumet la substance à un champ magnétique parallèle au vecteur de diffusion et suffisamment intense pour atteindre la saturation (5 600 Oe fournis par un aimant permanent), la contribution magné-

tique est annulée, l'intensité des raies se réduisant à la contribution nucléaire (*fig.* 1 *b*). On remarque la quasi-disparition de la raie (211) et la forte atténuation des raies (220) et (321) pour lesquelles la contribution magnétique est

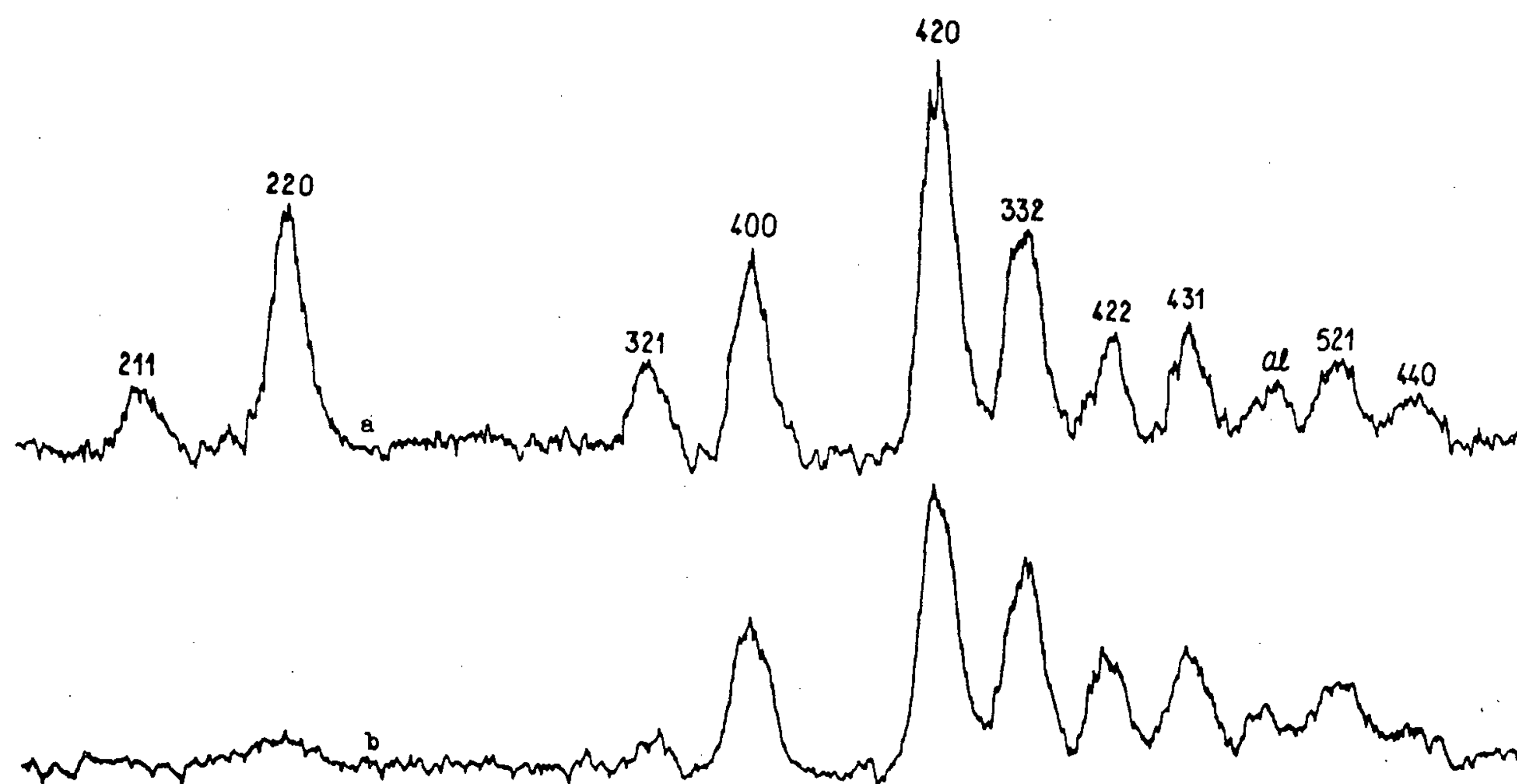


Fig. 1.

particulièrement grande. La comparaison des deux enregistrements permet d'obtenir par différence l'intensité magnétique. Bien que les mesures ne soient que relatives, la raie (431) non magnétique (elle ne provient que de la diffraction par les atomes d'oxygène) permet de comparer les deux enregistrements.

3. Le tableau ci-dessous résume les résultats de cette étude. Dans les colonnes 2 et 3 figurent les intensités mesurées, sans champ magnétique ($I_M + I_N$) et avec champ (I_N). La quatrième donne, par différence, les intensités magnétiques.

Indices.	$I_N + I_M$.	I_N.	I_M.	I_M (théorique).
211	33	0	33	32,3
220	127	27	100	112,5
321	46	22	24	19,9
400	95	88	7	3,0
420	190	166	24	22,9
332	119	119	0	4,6
422	61	57	4	5,6
431	61	61	0	0
521	54	48	6	4,7
440	34	17	17	9,3

Utilisant pour le facteur de forme magnétique de Fe^{3+} les valeurs de Shull, Strauser et Wollan (7) et adoptant comme moments magnétiques de Fe^{3+} les valeurs $4,6\,\mu_B$ pour les sites *a* et $4,16\,\mu_B$ pour les sites *d*, relatives à la température de l'expérience et tirées des mesures de Pauthenet,

on a calculé la composante magnétique qui figure dans la cinquième colonne du tableau. Les intensités portées dans les deux dernières colonnes ont été normalisées par leur somme. Leur comparaison et la figure 2 montrent que l'hypothèse fondamentale de L. Néel du couplage antiparallèle des deux sous-réseaux est en accord avec l'expérience dans la limite des erreurs expérimentales.

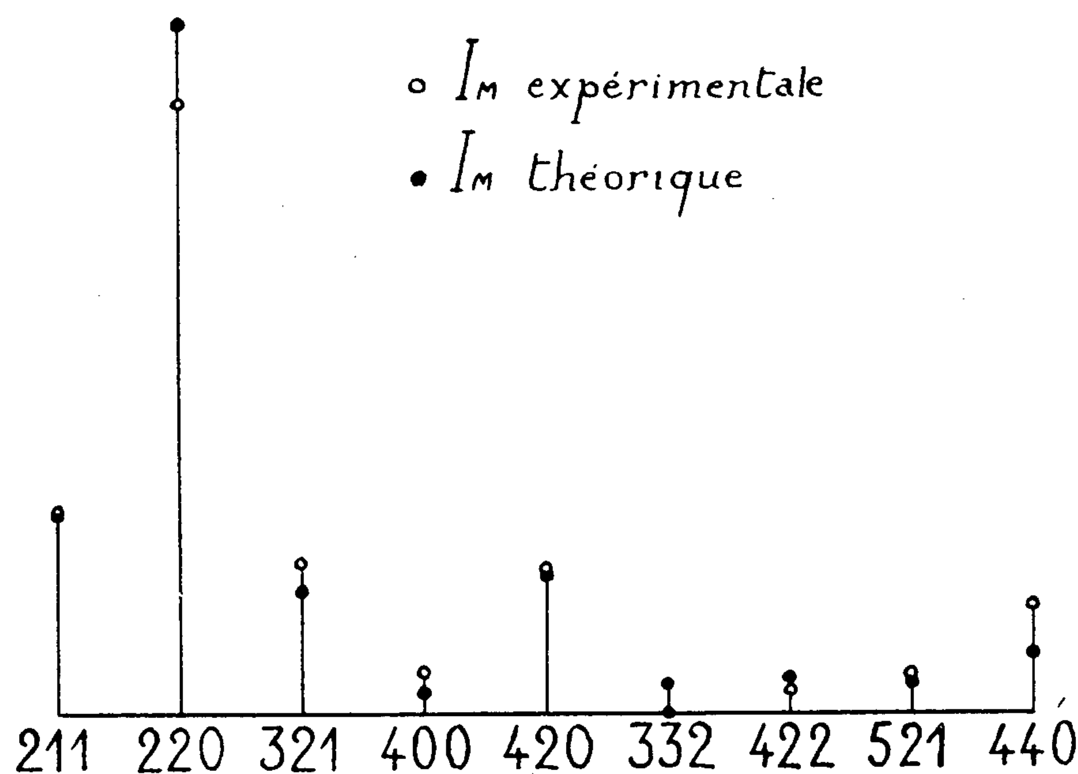


Fig. 2.

4. D'autre part, l'étude de l'ensemble des 33 premières raies permet de déterminer la position de l'atome d'oxygène avec une précision supérieure à celle fournie par les rayons X. On a trouvé.

$$x = 0,148, \qquad y = -0,029, \qquad z = 0,054.$$

Un Mémoire plus détaillé paraîtra ailleurs.

(1) F. Bertaut et F. Forrat, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 382.

(2) Une répartition dans laquelle les atomes de fer seraient en 16*a* et 24*c*, les gros ions étant en 24*d*, fournirait les mêmes intensités (abstraction faite de la contribution des atomes d'oxygène). Ce n'est qu'un examen serré de l'influence des atomes d'oxygène sur les intensités aux rayons X et aux neutrons qui nous a permis d'adopter la disposition des cations (1) du texte. Celle-ci est d'ailleurs en accord avec la structure des grenats silicates étudiée par Menzer (*Z. Krist.*, **69**, 1928, p. 300).

(3) L'hypothèse d'un dédoublement des sites 24*d*, invoquée dans (1), est sans objet. D'après les dernières mesures de R. Pauthenet (*Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 1859), l'aimantation augmente toujours vers les basses températures; la diminution, signalée antérieurement (R. Pauthenet et P. Blum, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 33), est due à une erreur de mesure.

(4) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 8.

(5) R. Aléonard, J. C. Barbier et R. Pauthenet, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2531.

(6) Breton, Hubert et Mériel, *J. Phys. Rad.* (sous presse).

(7) *Phys. Rev.*, **83**, 1951, p. 333. Leur courbe, relative à l'ion Mn^{2+} est encore valable

pour Fe^{3+}, Fe^{2+} d'après Shull, Wollan et Kœhler (*Phys. Rev.*, **84**, 1951, p. 912). Elle décroît plus rapidement que celle de Corliss, Hastings et Brockman (*Phys. Rev.*, **90**, 1953, p. 1013), déduite de l'étude de $MgFe_2O_4$. Nos résultats cadrent mieux avec les facteurs de forme de Shull et de ses collaborateurs. Le désaccord entre les deux courbes mériterait une étude spéciale.

OPTIQUE. — *Dispositif modulateur de phase et d'amplitude permettant la réalisation d'un contraste de phase sans plaque de phase matérielle.* Note de M. **Marcel Locquin**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Description d'un modulateur de phase et d'amplitude qui, placé en avant d'un objectif à grande ouverture numérique le transforme en un objectif à contraste de phase sans plaque de phase matérielle.

Dans les dispositifs classiques de contraste de phase quelle que soit la nature et la forme de la plaque de phase celle-ci a par définition une structure discontinue et l'effet de bord qui en résulte se traduit sur l'image par un halo aux bords des structures.

Ce halo peut être réduit en forme et en intensité en réduisant les dimensions de la plaque de phase, mais il ne peut être annulé.

Nous avons réalisé une plaque en quelque sorte immatérielle qui n'a pas cet inconvénient en utilisant, en avant de la frontale de l'objectif, un filtre interférentiel du type Fabry-Perrot c'est-à-dire constitué par deux couches métalliques semi-transparentes enserrant une couche diélectrique. Ce filtre module en amplitude et en phase la lumière suivant l'angle d'incidence des rayons issus de l'objet.

L'examen de la pupille de sortie de l'objectif révèle que si l'objectif a une ouverture numérique supérieure à 0,40 non seulement la longueur d'onde transmise par la pupille varie de l'axe aux bords de l'ouverture mais également qu'il existe superposée à cette modulation une modulation de la phase qui lui est liée. Si l'on éclaire donc un tel objectif en lumière monochromatique avec une fente circulaire d'ouverture variable on peut suivant la position de l'image de la fente dans l'ouverture de l'objectif d'une part et suivant la longueur d'onde d'autre part, moduler le faisceau géométrique indépendamment en amplitude et en phase par rapport aux rayons diffractés traversant le reste de la pupille.

On réalise donc ainsi par modulation interférentielle une plaque de phase en quelque sorte immatérielle n'ayant pas de discontinuités donc donnant une image absolument sans franges.

Les objets observés à travers un tel objectif apparaissent brillamment colorés sur un fond neutre sans aucune frange aux bords des structures. De plus, le même objectif permet de les observer avec un déphasage et

une absorption du faisceau géométrique par rapport au faisceau diffracté indépendamment réglables ce qui permet l'observation des objets quelle que soit leur épaisseur.

L'interprétation complète du phénomène requiert de nouvelles investigations portant sur la courbe de changement de phase, en fonction des caractéristiques du filtre et de l'ouverture de l'objectif, car les changements de phase à la réflexion sur un filtre interférentiel pour des grands angles d'incidence sont mal connus. Elle requiert également l'étude de l'effet annexe que peut produire un tel filtre interférentiel en apodisant en quelque sorte l'objectif.

SPECTROSCOPIE. — *Sur les spectres de luminescence à la température de l'azote liquide de diverses lames de* CuI *et leur comparaison avec les spectres d'absorption attribués à la formation d'exciton des mêmes lames.* Note (*) de M. **René Reiss**, transmise par M. Jean Cabannes.

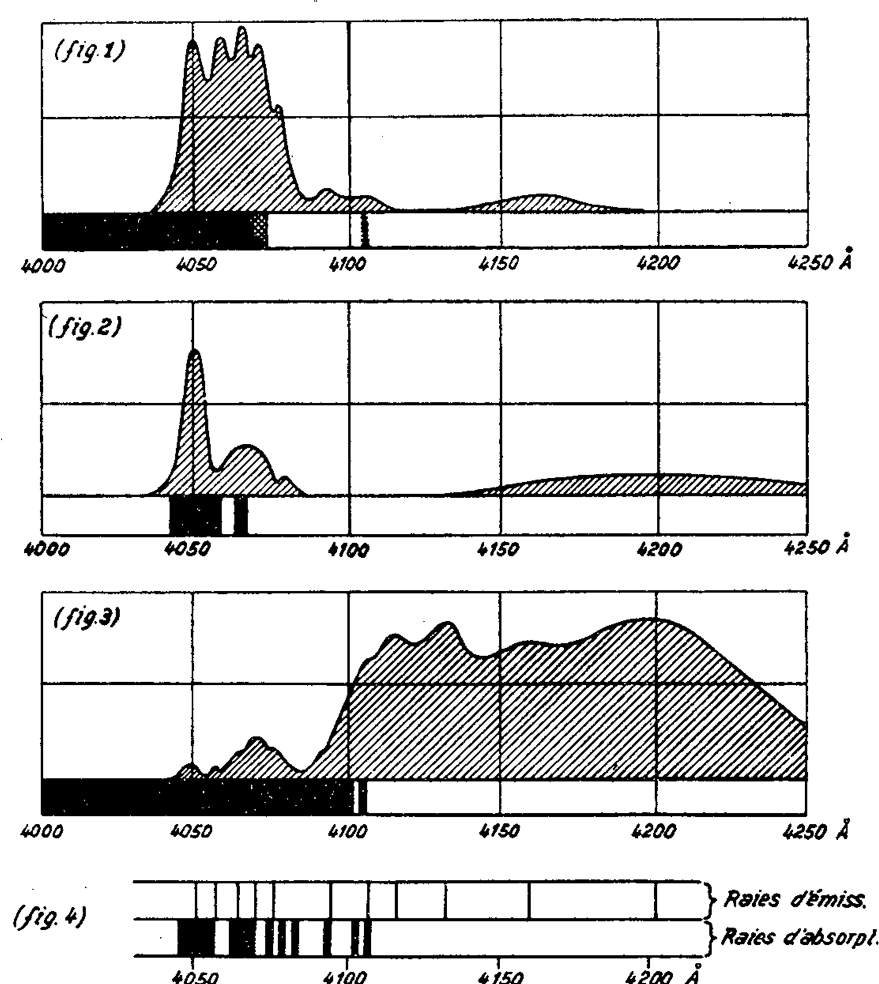
Le CuI éclairé en lumière de Wood émet un spectre de luminescence composé d'une suite de raies fines suivies de raies ou bandes plus larges de plus grandes longueurs d'onde. Certaines raies d'émission (α) correspondent bien à des raies d'absorption attribuées à l'exciton; d'autres (β) apparaissent dans une région spectrale où aucune absorption n'a été observée. L'intensité des raies dépend beaucoup du procédé de préparation des échantillons étudiés.

Dans une Note récente ([1]), nous avons donné une récapitulation des spectres de raies d'absorption observées avec différentes lames de CuI. Nous avons signalé également que les lames de CuI étudiées devenaient luminescentes sous l'effet de la lumière de Wood. Nous avons effectué depuis des recherches plus détaillées sur ce spectre de luminescence de plusieurs lames et nous nous proposons de donner dans cette Note les résultats obtenus à la température de l'azote liquide. Nous avons ensuite tenté de faire un rapprochement entre le spectre de luminescence et le spectre d'absorption pour une même lame.

Spectres de luminescence de CuI. — Nous avons étudié trois lames préparées suivant des procédés différents. Elles ont donné des spectres de luminescence différents. La luminescence a été excitée en lumière de Wood à la température de l'azote liquide (T. A. L.).

a. Lame sublimée et recuite dans le vide; épaisseur 2 μ *environ.* — Le spectre d'absorption de cette lame présente une raie $\lambda = 4106$ Å et un palier d'absorption continue à la T. A. L. Son spectre d'absorption à la température de l'hélium liquide (T. He. L.) a été également publié précédemment ([1]). On observe avec cette lame un spectre de luminescence

composé des raies fines suivantes : $\lambda = 4\,050{,}2$; $4\,059{,}4$; $4\,066{,}2$; $4\,071{,}3$; $4\,078{,}3$ Å et des raies assez larges : $\lambda = 4\,093{,}4$; $4\,107$; $4\,160$ Å. Le premier groupe de raies est considérablement plus intense que le deuxième. Ce spectre est reproduit sur la figure 1 en même temps que le spectre d'absorption de la lame.



b. Lame sublimée dans le vide, non recuite; *épaisseur* 0,3 μ *environ*. — Le spectre d'absorption de cette lame est analogue à celui des lames minces publié précédemment ([1]). Mais, la raie fine est déplacée de 1,5 Å vers les courtes longueurs d'onde. Le spectre d'émission se compose encore des raies $\lambda = 4\,050$ et $4\,078$ Å et d'une bande entre ces deux raies pouvant correspondre aux raies 4 059, 4 066 et 4 071 Å non résolues. Enfin, on observe une large bande d'émission, de faible intensité, qui s'étend de 4150 à 4 300 Å. Ce spectre d'émission avec le spectre d'absorption de la lame est reproduit sur la figure 2.

c. Lame fondue. — Cette lame a été préparée par fusion entre deux lamelles de quartz et par solidification sous pression. L'épaisseur n'a pu être évaluée avec précision, mais elle est certainement plus épaisse que la lame *a*. Son spectre d'absorption se compose d'une raie assez large $\lambda = 4106$ Å, suivie d'un spectre continu débutant vers 4100 Å. Le spectre d'émission de cette lame comporte une première bande faible qui présente cinq maxima correspondant bien aux cinq raies étroites observées avec la lame *a*. Il comporte de plus, une deuxième bande large plus intense et présentant des maxima plus ou moins prononcés. Ceux qu'on

peut identifier avec certitude correspondent aux longueurs d'onde suivantes : $\lambda = 4094$; 4107; 4116; 4133; 4160 et 4198 Å. Ce spectre complexe d'émission est représenté avec le spectre d'absorption sur la figure 3.

Il est à noter que ces spectres ont été obtenus sur plaque photographique avec des poses du même ordre, de sorte que les intensités obtenues d'après l'enregistrement des spectrogrammes sont comparables sur les trois figures.

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS. — A la T. He. L., nous avons observé, dans différentes lames de CuI, un grand nombre de raies d'absorption qui n'apparaissent pas pour toutes les lames, mais dont les longueurs d'onde sont bien définies. A la T. A. L., par contre, les lames de CuI ne présentent généralement qu'une ou deux raies, les autres raies se confondent avec le spectre continu. Toutefois, les raies et les rayons manquants [2], qui apparaissent aux deux températures, ont respectivement les mêmes longueurs d'onde. Nous croyons donc légitime de comparer les raies d'émission à la T. A. L. avec les raies d'absorption observées à la T. He. L.

Dans ce cas, il y a lieu de noter que les raies d'émission se divisent en deux groupes : α. des raies dont la position est voisine des raies d'exciton observées par absorption; β. des raies ou bandes qui se placent dans une région spectrale où aucune absorption n'est observée. Enfin, il semble y avoir également des raies d'absorption (γ) qui ne correspondent pas à des raies d'émission (*fig.* 4). Les raies (α) sont généralement assez fines. Elles sont légèrement décalées vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux raies d'absorption (6 à 10 cm^{-1}). Il est probable que ces raies qui correspondent à une quasi résonance sont dues à l'annihilation d'excitons non polarisés. L'interprétation des raies (β) n'est pas certaine. Il paraît plausible d'admettre qu'elles correspondent à l'annihilation d'excitons captés ou polarisés. Mais, on pourrait également se demander si elles ne sont pas dues à des transitions autorisées en émission et interdites en absorption ou enfin à des centres luminogènes. Il est intéressant de noter que les raies (β) sont intenses dans une lame fondue épaisse, alors que les raies de quasi résonance (α) le sont dans des lames minces sublimées. Ces dernières lames ont une structure plus granuleuse. Il est possible que l'exciton soit annihilé après un parcours relativement court, sous l'influence des parois des grains et avant d'être capté ou de polariser notablement le réseau. Dans les lames fondues et plus épaisses, le parcours de l'exciton serait plus long et la probabilité de captation avec polarisation serait plus grande.

Il est encore intéressant de noter que dans la lame *a* la raie 4 093 Å n'apparaît pas en absorption, mais elle apparaît en luminescence ! Notons

encore que la bande d'émission à $\sim$ 4 200 Å est voisine de la position de la raie $n = 1$ des séries publiées précédemment.

Deux des lames utilisées viennent d'être étudiées à la T. He. L.; les résultats obtenus font l'objet d'une Note au *Journal de Physique*.

(*) Séance du 17 septembre 1956.

(1) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 2540.

(2) *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 238 et 1588.

(3) *Voir* les communications de MM. Grillot, Arkhanguelskaïa et P. P. Feofilov; P. P. Feolilov, S. Nikitine, G. Perny, M. Sieskind et R. Reiss, *Colloque de Luminescence de Paris*, mai 1956 (à paraître au *Journal de Physique*).

CATALYSE. — *Oxydation du méthane en phase homogène, par l'air ou l'oxygène « activé » sur platine incandescent.* Note (*) de MM. **Charles Eyraud**, **Barthélémy Domanski** et **Paul Bussière**, présentée par M. René Perrin.

D'après de nombreux auteurs (1), (2), (3), un adsorbat peut revenir à la phase gazeuse suivant l'un des deux schémas :

a. adsorption activée $\rightarrow$ adsorption de van der Waals $\rightarrow$ gaz normal;

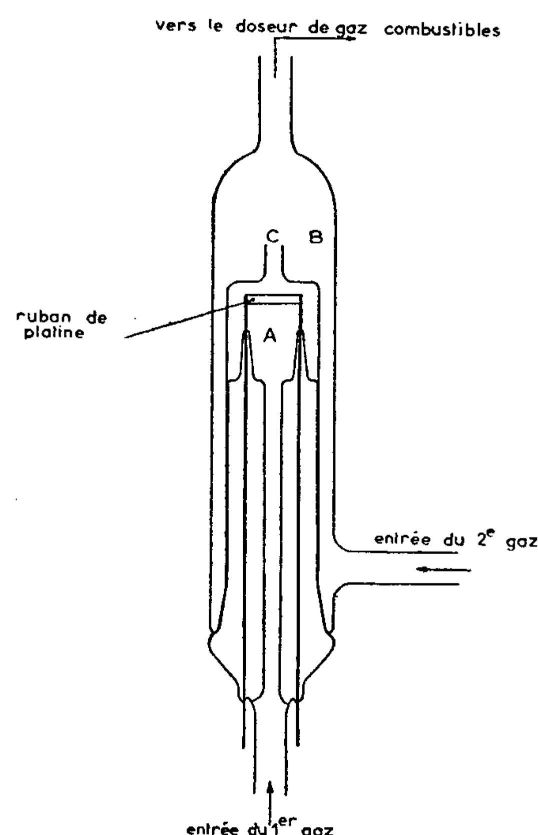
b. adsorption activée $\rightarrow$ gaz actif $\rightarrow$ gaz normal.

L'adsorbat qui revient à la phase gazeuse par la seconde voie possède une forte activité. La réaction ne se limite donc pas seulement à la surface du catalyseur, mais se continue dans la phase gazeuse avoisinante. L'étendue de cet espace dépend de la durée de vie de la forme active du gaz. Si cette durée est suffisante, on peut réaliser des réactions assez loin de la surface des masses de contact, par exemple en faisant rencontrer deux gaz après passage sur le catalyseur de l'un d'entre eux seulement.

Il a été possible de mettre en évidence, à grande distance du catalyseur, de telles individualités activées (4), (5), (6). G. F. Hüttig et L. Zagar (7), (8) obtiennent une combustion appréciable de l'oxyde de carbone après passage de l'oxygène seul sur des masses de contact à base de platine, bien qu'un mécanisme de catalyse purement hétérogène ait seul été avancé par I. Langmuir (9). W. Davies (10) propose également un mécanisme hétérogène pour la combustion catalytique du méthane sur platine. Nous avons montré par ailleurs (11) que dans certaines conditions une faible partie du combustible s'oxyde à proximité d'un filament de platine suivant un processus qui peut s'apparenter à celui d'une flamme de méthane.

Le montage représenté par la figure 1 permet de mettre en évidence l'existence d'une combustion en phase homogène à une distance de quelques centimètres du catalyseur. Celui-ci est un ruban de platine spectrographiquement pur, de 2 mm de largeur, 20 mm de longueur et 0,02 mm d'épaisseur, soudé électriquement sur deux électrodes en tungstène et

placé dans l'enceinte A. L'ensemble est disposé de telle sorte qu'un seul des deux gaz soit admis au contact du métal, l'autre étant introduit directement en B. Le mélange se fait au sommet du capillaire C, dont les dimensions sont calculées de manière à empêcher toute diffusion sensible des



gaz de B vers A. Les quantités de méthane brûlées sont déterminées au moyen d'un doseur précis de gaz combustibles [12]. Les débits d'air, d'oxygène ou de mélange sont toujours de 10 l/h, celui du méthane de 0,3 l/h. Le filament est chauffé à 1 350° C par une batterie d'accumulateurs, et sa température est mesurée par un micropyromètre Ribaud. Nous obtenons les résultats suivants :

Gaz admis sur le catalyseur (A).	Gaz admis en B.	Taux de combustion (%).
Air + 3 % de CH_4	Rien	79
O_2 + 3 % de CH_4	Rien	81
Air	Méthane	7
Oxygène	Méthane	7
Méthane	Air	0

Ces résultats montrent clairement qu'il existe une combustion en phase homogène lorsque le comburant seul passe sur le catalyseur. Il est à présumer que dans la combustion catalytique mettant en cause le mélange comburant-combustible sur platine à haute température, le mécanisme de réaction en phase homogène participe pour une bonne part, sinon pour la totalité, au phénomène de combustion.

Une prochaine publication s'attachera à décrire les mécanismes possibles de la réaction de post-combustion que nous avons mise en évidence, et s'efforcera de chercher la part qui revient à ce processus dans la combustion catalytique mettant en cause simultanément tous les éléments.

(*) Séance du 17 septembre 1956.

(1) H. S. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 578; *Trans. Faraday Soc.*, 28, 1932, p. 137.

(2) J. E. LENNARD-JONES, *Trans. Faraday Soc.*, 28, 1932. p. 341.

(3) W. HUNSMANN et G. M. SCHWAB, *Handbuch der Katalyse*, 4, Springer Verlag, Wien, 1943, p. 405.

(4) N. J. KOBOSEW et W. L. ANOCHIN, *Z. Phys. Chem.*, 13, 1931, p. 63.

(5) M. W. POLYAKOW, *J. Phys. Chem. U. R. S. S.*, 3, 1932, p. 201.

(6) P. N. KOCHANENKO, *Acta Physicochim. U. R. S. S.*, 9, 1938, p. 93; *Chem. Zbl.*, 1, 1939, p. 2717.

(7) G. F. HUTTIG et L. ZAGAR, *Monatsh*, 79, 1948, p. 581.

(8) L. ZAGAR, *Monatsh*, 80, 1949, p. 702.

(9) *Trans. Faraday Soc.*, 17, 1922, p. 621.

(10) *Phil. Mag.*, 21, 1936, p. 513.

(11) C. EYRAUD, P. BUSSIÈRE et B. DOMANSKI, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1956 (sous presse).

(12) B. DOMANSKI, CH. EYRAUD et A. JOURDAN, *Chimie analytique*, 1956 (sous presse).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un effet du Nickel de Raney rendu sélectif par l'aluminate de sodium.* Note de M. **ÉTIENNE SZARVASI** (1), présentée par M. Marcel Delépine.

L'aldéhyde tétrahydrofurfurylique paraît être intéressant comme intermédiaire de synthèse. Actuellement, la seule préparation valable de ce produit est basée sur l'oxydation de l'alcool tétrahydrofurfurylique (2). Il nous a paru intéressant d'étudier l'hydrogénation directe du furfural dont la fonction aldéhyque est protégée sous forme de diacétate.

On sait que les diacétates d'aldéhydes ou acytals, sont des combinaisons assez labiles, permettant la régénération de l'aldéhyde de départ, souvent même par simple chauffage. Dans certaines réactions, l'acytal peut même être utilisé à la place de l'aldéhyde libre. Aussi, plusieurs auteurs avaient déjà entrepris l'étude de l'hydrogénation du diacétate du furfural.

Scheibler, Sotscheck et Friese (3) rapportent un rendement élevé dans l'hydrogénation du diacétate du furfural, en présence d'oxyde de platine, en solution dans de l'acide acétique ou l'éther. Seulement, le point d'ébullition indiqué pour le diacétate de tétrahydrofurfural est trop bas ($É_{29}$ 133°) et on est en droit de se demander si le produit obtenu n'est pas souillé par le diacétate de furfural de départ.

Burdick et Adkins (4) ont également étudié cette hydrogénation, en présence de Nickel sur Kieselguhr. Le rendement en diacétate de tétrahydrofurfural, dans ces conditions, ne dépasse pas 24 %. Plus récemment, Hinz, Meyer et Schücking (5) rapportent leur échec lors de l'hydrogénation du diacétate de furfural en diacétate de tétrahydrofurfural, en présence de Nickel de Raney et en solution dans l'éther. La fonction acytal n'a pas assuré la protection du groupe aldéhydique et le produit de l'hydrogénation n'est composé que par l'acétate de furfuryle.

Or, nous avons trouvé que le diacétate de furfural se transforme, avec un rendement de l'ordre de 72 %, en le diacétate de l'aldéhyde saturée $C_9H_{14}O_5$, par hydrogénation en présence d'un nickel de Raney rendu sélectif par addition d'une faible quantité d'aluminate de sodium. Le nickel utilisé est préparé à partir d'un alliage Raney, une seule fois attaqué par la soude. L'hydrogénation s'effectue pratiquement sans solvant, en présence d'une faible quantité d'acide acétique glacial. La quantité de nickel de Raney utilisée est de 4,5 à 18,5 % par rapport au poids du diacétate à hydrogéner. L'aluminate de sodium ajouté représente environ 5 % du poids du nickel de Raney. L'addition de l'aluminate pourrait être remplacée par un lavage moins poussé du catalyseur brut, mais, dans ce cas, il serait malaisé de déterminer la quantité d'aluminate restant dans le catalyseur. Le volume de l'acide acétique employé est égal ou inférieur au poids du catalyseur. La température optima est de 88°-98°. La pression exerce relativement peu d'influence, elle doit être de l'ordre de 100 kg, mais, même sous une pression relativement faible (40 kg) on obtient des rendements satisfaisants.

Expérimental. — On chauffe dans un autoclave de 1 l sous une pression d'hydrogène de 79 kg/cm², à une température comprise entre 88-98°, 108 g (1 mol/1,87) de diacétate de furfural en présence de 5 cm³ d'acide acétique glacial, de 5 g de nickel de Raney et de 0,25 g d'aluminate de sodium. Après 1 h 30 de réaction, la chute de pression d'hydrogène est de 29 kg/cm² (la chute de pression attendue étant de 28,1 kg/cm²). On extrait alors le mélange réactionnel de l'autoclave, on le sépare du catalyseur par essorage et l'on distille le filtrat sous une pression de 4,5 mm de mercure. On obtient :

15,5 g de têtes passant de 27° C à 92° C;

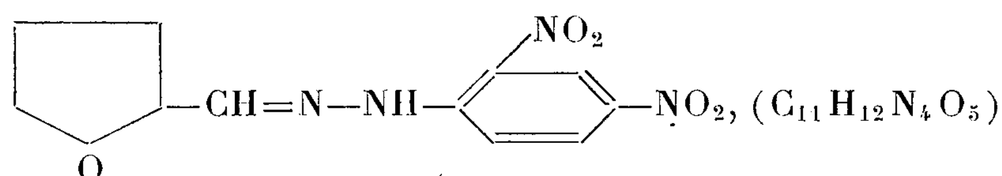
79,5 g d'un liquide incolore passant entre 104° C à 105° C.

Le diacétate de tétrahydrofurfural obtenu est pur. Les constantes physiques de l'échantillon redistillé pour l'analyse sont les suivantes : $É_2$ 99-101°; d_4^{20} 1,1687; n_D^{18} 1,4455.

Analyse. — $C_9H_{14}O_5$, calculé %, C 53,45; H 6,97; trouvé %, C 53,38; H 6,84.

Il est connu, en série furannique, que la fonction aldéhyde s'hydrogène plus aisément que le noyau. Or, dans le cas présentement décrit, c'est l'inverse qui se produit avec un catalyseur que l'on aurait pu supposer peu actif.

Le diacétate de tétrahydrofurfural chauffé avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine (dans l'acide sulfurique, 5 mn à 60°) se transforme en la dinitro-2.4 phénylhydrazone du tétrahydrofurfural

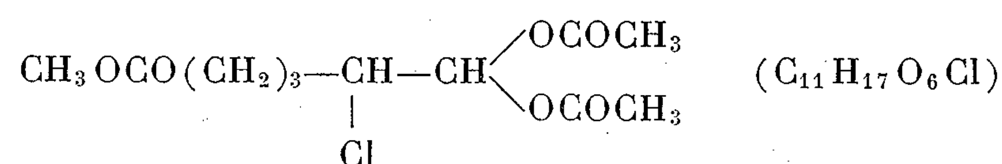


Ce produit, deux fois recristallisé dans l'alcool, fond sous un microscope

à platine chauffante à 113-115°, et est analytiquement pur. Trouvé %, C 47,2; H 4,47; N 19,62; O 28,61, au lieu de C 47,14; H 4,31; N 19,99; O 28,54 calculé pour $C_{11}H_{12}N_4O_5$. La teneur en oxygène est déterminée expérimentalement.

Dans la bibliographie ([5]) deux dinitro-2.4 phénylhydrazones du tétrahydrofurfural se trouvent décrites : l'une, jaune, F 135-136° et l'autre, rouge, F 204°. Notre échantillon représente un mélange des deux isomères, avec prépondérance de la forme rouge car le point de fusion dans un tube capillaire de notre échantillon une fois recristallisé, est F 194-200°. On n'observe aucun changement de l'échantillon au voisinage de 135°. Il existe dans ce cas une différence considérable entre les points de fusion observés sous le microscope à platine chauffante et ceux étudiés dans un tube capillaire.

Diacétate de l'aldéhyde δ-acétoxy α-chlorovalérianique :



En faisant réagir le diacétate de tétrahydrofurfural avec le chlorure d'acétyle dans le but d'ouvrir le noyau, on obtient un liquide visqueux, se transformant en cristaux blancs, auquel nous attribuons pour le moment la formule du diacétate de l'aldéhyde δ-acétoxy α-chlorovalérianique. Le rendement peut atteindre 84-85 %, mais malheureusement, dans un grand nombre d'opérations, conduites dans des conditions identiques, nous ne récupérons que le produit de départ. La cause de ces insuccès reste à expliquer.

Expérimental. — On chauffe à reflux pendant 15 heures, dans un appareil protégé de l'humidité :

27 g (mol/7,5) de diacétate de tétrahydrofurfural; 42 g (mol/1,87) de chlorure d'acétyle distillé et 0,05 g de Cl_2Zn.

Le mélange réactionnel noir est soumis à une distillation sous vide. On chasse d'abord le chlorure d'acétyle, puis on récupère 3,5 g de diacétate de tétrahydrofurfural de départ, puis on obtient 27,5 g de liquide incolore très visqueux, de consistance huileuse, devenant cristallin à la longue.

Rdt 84,5 % (Rdt th. 32,6 g) compte tenu des 3,5 g de produit de départ récupérés.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans le benzène et dans l'éther, le chloroforme, peu soluble dans l'alcool. Il réduit à chaud une solution ammoniacale de nitrate d'argent, avec formation de miroir d'argent. $É_3$ 147-149° n_d^{21} 1,449 d_4^{23} 1,2017; Rm calculé 62,83; trouvé 62,62.

Cristaux blancs F 35-36° (microscope à platine chauffante).

Analyse. — $C_{11}H_{17}O_6Cl$. Calculé % : C 47,06, H 6,10, Cl 12,62; trouvé % : C 47,55, H 6,11, Cl 12,51.

(1) Avec la collaboration technique de M. Claude Letourneur.

(2) CHRISTOPHER, WILSON, *J. Chem. Soc. London*, 1945, p. 52-57 ; BREMNER, COATS (*Imperial Chemical Ind. Ltd.*) Brevet anglais N° 593617 du 21.10.47.

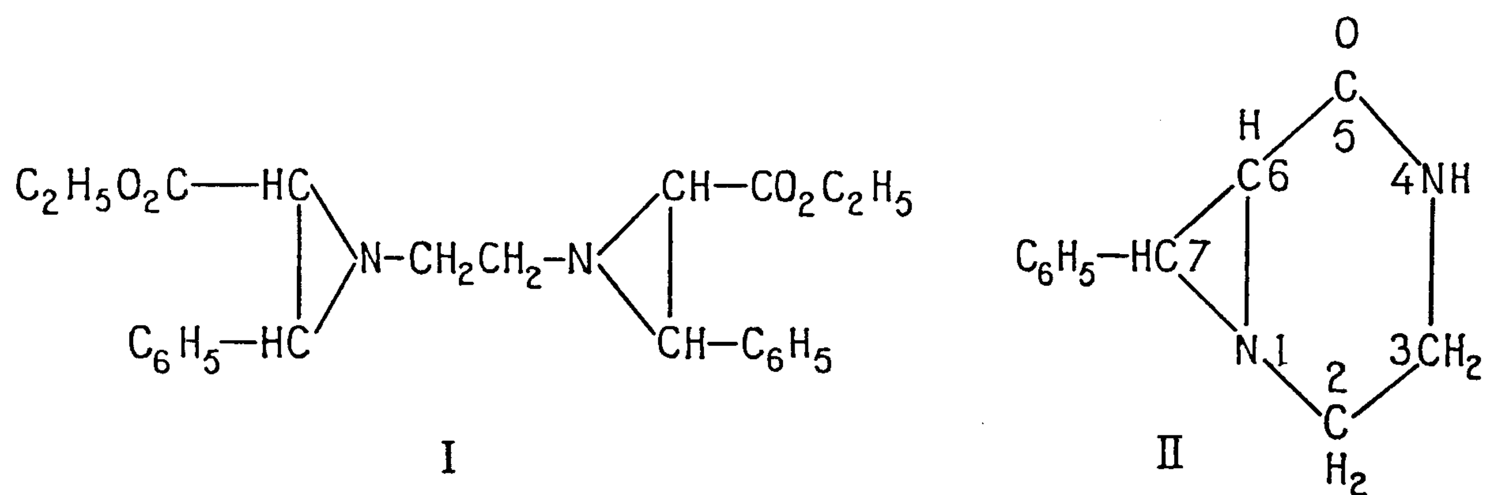
(3) *Ber. d. deutsch. chem. Gesels.*, 57. 1924, p. 1443.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 438-442.

(5) *Ber. d. deutsch. chem. Gesels.*, 76 *B*, 1943, p. 676-689.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation d'un dérivé du diaza-1.4 norcarane.* Note (*) de MM. **Henri Moureu, Paul Chovin** et **Louis Petit**, transmise par M. Charles Dufraisse.

L'étude systématique de l'action des amines primaires sur les esters α-halogénés α, β-éthyléniques que nous avons entreprise (1), (2), action qui conduit essentiellement à des dérivés de l'éthylène imine, nous a incités à examiner le couple éthylène diamine α-bromocinnamate d'éthyle. En effet, la structure particulière de cette amine laissait prévoir deux possibilités de comportement : elle aurait pu soit réagir deux fois comme une amine primaire, donnant alors naissance à un dérivé de l'éthane comportant deux cycles éthylène imine, I, soit réagir normalement par une seule de ses extrémités et, par suite de l'action bien connue des amines primaires sur les esters, fermer un cycle amidique par l'autre extrémité en donnant un dérivé du bicyclo [1, 0, 4] diazaheptane, le céto-5 phényl-7 diaza-1.4 norcarane, II.

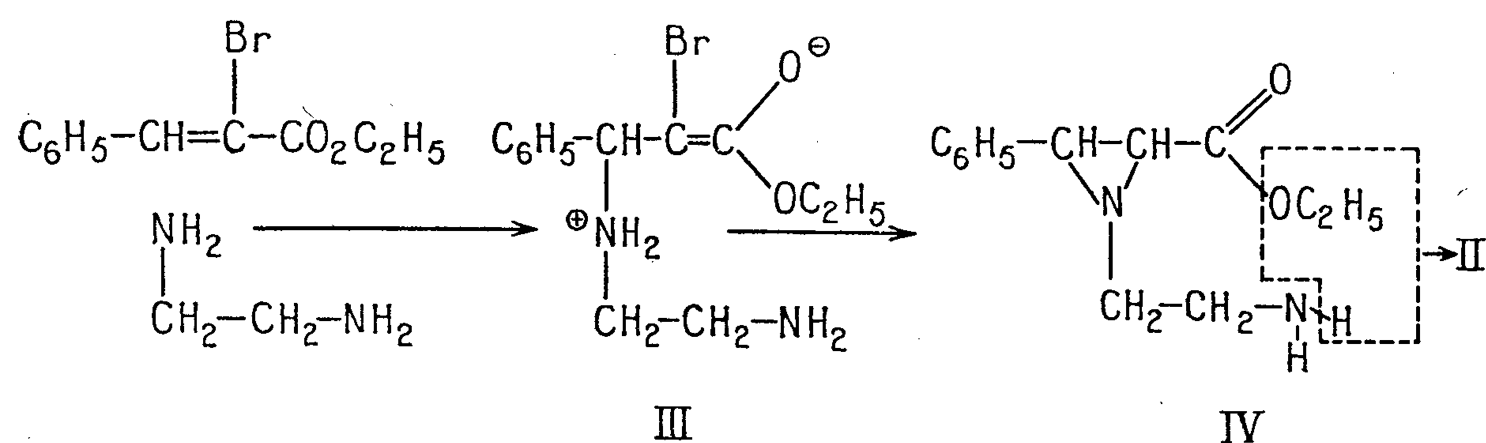


L'expérience a montré que la réaction était très complexe et donnait naissance à de nombreuses résines. Le seul produit qu'il ait été possible d'en retirer, d'ailleurs avec un rendement médiocre de 16 %, s'est révélé être II, premier représentant, à notre connaissance d'une nouvelle classe de composés bicycliques.

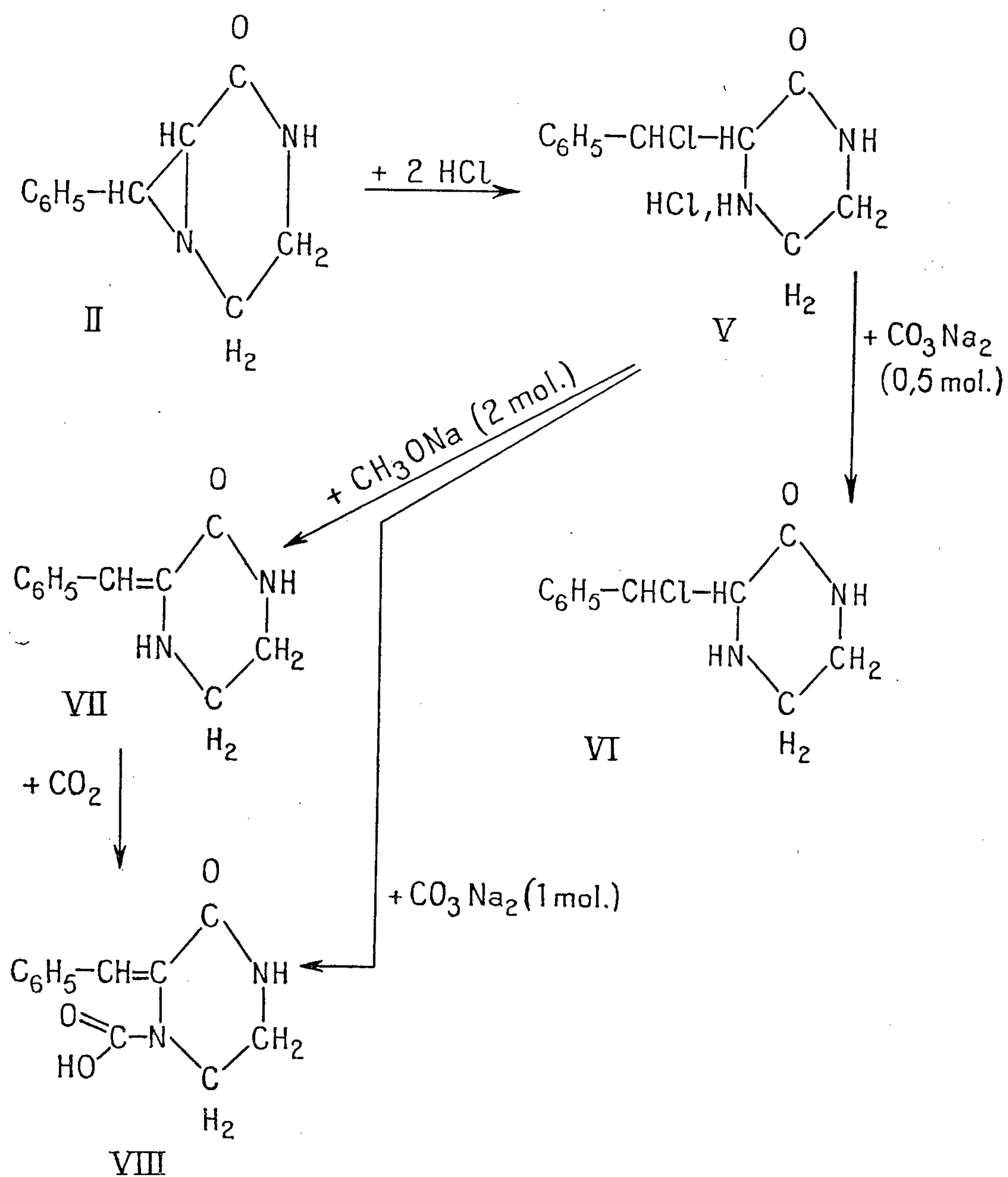
La structure de ce composé résulte des considérations suivantes.

Tout d'abord, l'application des règles établies précédemment (2) laisse prévoir cette architecture, le composé d'addition primaire, III, perdant, après réarrangement, HBr pour donner IV comme intermédiaire vraisemblable non isolé.

Par ailleurs, l'action de l'acide chlorhydrique anhydre sur II en ouvre le cycle, comme il est normal pour les composés de ce type, et conduit au chlorhydrate chloré, V.



L'ion Cl^- de ce chlorhydrate se laisse éliminer facilement par un équivalent de carbonate de sodium en solution aqueuse, pour donner la base chlorée VI.



Mais si, dans cette réaction, on utilise non plus une demi-molécule d'agent alcalin, mais une molécule, on arrache en même temps le second atome de chlore, ce qui prouve qu'il n'est pas très solidement fixé à ce squelette. Il est d'ailleurs curieux de constater que ce n'est pas la benzalcétopipérazine attendue, VII, qui se forme lors de cette action, mais un composé d'addition avec l'anhydride carbonique, que nous formulons comme un acide carbamique, VIII.

Un essai d'obtention du dérivé VII a été tenté en substituant le méthylate de sodium au carbonate. Il s'est soldé par un échec, seules des résines ayant été formées. Par contre, c'est à nouveau l'acide carbamique VIII qui se forme, si, postérieurement à l'action du méthylate, on sature le milieu par un courant de gaz carbonique.

Ainsi, l'action de l'éthylène diamine sur l'α-bromocinnamate d'éthyle peut être considérée comme tout à fait régulière, bien qu'entraînant une complication par la fermeture d'un second cycle qui se trouve alors accolé au cycle éthylène iminique. Ces observations renforcent encore le caractère anormal du comportement de la phénylhydrazine, tel qu'il a été exposé dans une Note précédente [3].

(*) Séance du 10 septembre 1956.

[1] H. Moureu, P. Chovin, M. Garein et J. Ventrillard, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 296; H. Moureu, P. Chovin et L. Petit, *ibid.*, 1952, p. 443; H. Moureu et P. Chovin, *ibid.*, 1953, p. 586.

[2] H. Moureu, P. Chovin et L. Petit, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 1573.

[3] H. Moureu, P. Chovin et L. Petit, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1954.

GÉOLOGIE. — *Tectonique des environs d'Angoulême.* Note de M. **André Chassin**, présentée par M. Pierre Pruvost.

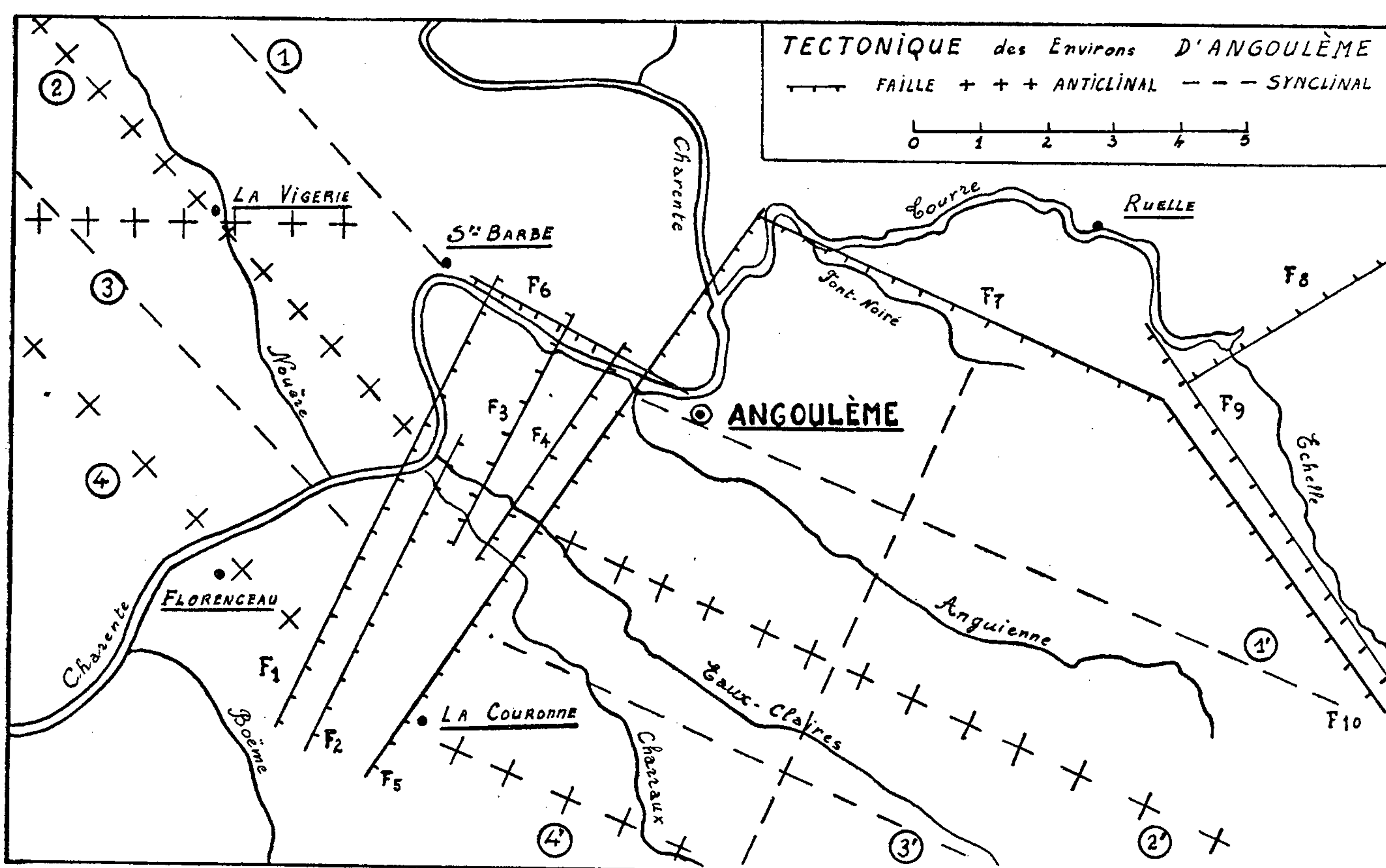
Au cours des années 1953-1954, j'ai été amené à faire des recherches sur la tectonique d'Angoulême, qui ont mis en évidence les faits suivants :

1. *Accidents antécénomaniens.* — Au Nord et à l'Ouest d'Angoulême, le Jurassique (Kimméridgien et Portlandien) est affecté par des plissements orientés N 40-50° W. Ce sont : l'anticlinal de Balzac; le synclinal (1) d'Asnières-Sainte-Barbe; l'anticlinal (2) de la Vigerie-Linars; le synclinal (3) de Saint-Saturnin; l'anticlinal (4) de Trois-Palis. Ces accidents présentent des pendages accusés vers le Sud-Ouest, mais très médiocres vers le Nord-Est : les plis sont, le plus souvent, des monoclinaux, particulièrement nets au Nord-Ouest d'Angoulême.

A la côte Sainte-Barbe, les lumachelles virguliennes ont un pendage de 5 à 6° vers le Sud-Ouest et supportent des grès verts cénomaniens

inclinés seulement de 1 à 2° dans la même direction. La discordance est évidente et nous indique que les plissements visibles dans le Jurassique sont antécénomaniens. Nous confirmons ainsi les anciennes observations de Coquand [1] et nous retrouvons un peu amortie, à l'Ouest d'Angoulême, la discordance décrite par Ph. Glangeaud [2] à Mareuil-sur-Belle et Saint-Cyprien.

Les plissements antécénomaniens ont épousé, dans leur ensemble, les grandes lignes structurales Nord-Ouest-Sud-Est des chaînes carbonifères. Cependant, à la Vigerie, on remarque un anticlinal Est-Ouest dont la direction est celle d'autres accidents antécénomaniens décrits par G. Mathieu [3] dans le détroit poitevin, par G. Waterlot [4] dans le Jurassique de La Rochelle (anticlinal de la Repentie).



2. *Accidents tertiaires*. — Au Sud d'Angoulême, le Crétacé est plissé suivant une direction N 60-70° W. On distingue : le synclinal (1′) d'Angoulême-Soyaux; l'anticlinal (2′) des Eaux-Claires-Puymoyen; le synclinal (3′) de Breuéty-Giget; l'anticlinal (4′) de la Couronne-Vœuil. Une cuvette synclinale, d'axe perpendiculaire aux plis précédents est nette au Sud-Est d'Angoulême.

D'autre part, grâce à l'existence de niveaux repères (argiles tégulines et sables jaunes à *Pyonodonta biauriculata* et *Exogyra columba*) de nombreux contacts anormaux ont été localisés dans le cénomanien et les directions de failles déterminées, en accord avec les observations de R. Facon [5].

Un premier système de failles (faille F_5 de la Couronne-Saint-Cybard, faille F_7 de la Font-Noire, failles en escalier F_8 et F_{10} de l'Échelle) délimite un bloc affaissé dans lequel se situe Angoulême. Le rejet des failles est tel que le Turonien de la ville, qui affleure à 90 m, se trouve à la même altitude que le Jurassique, au Nord de la Font-Noire.

D'autres failles ont provoqué de petits effondrements (failles en escalier F_1 et F_2 de la Pinotière-Basseau, faille F^3 de Petit-Grelet, faille F_6 d'Angoulême-les Planes) ou des horsts, tel celui de Petit-Grelet, ou encore des résurgences, comme celle de la Touvre.

3. *Signification des accidents, explication mécanique.* — Morphologiquement, il y a deux régions distinctes, dues à la tectonique, dans les environs d'Angoulême :

1° Au Nord et à l'Ouest d'Angoulême, une région doucement plissée, résultant d'ondulations qui ont engendré fréquemment des plis monoclinaux dans les calcaires marneux du Jurassique (plis orientés N 40-50° W).

Nous donnons l'explication suivante de ces faits : dans cette région jurassique, les ondulations ont rencontré assez rapidement le promontoire granitique du Massif Central s'avançant, de Nontron à Montembœuf, d'où une structure en marches d'escalier du Jurassique butant contre la faille du Massif de l'Arbre (Micaschistes à la cote 345 m).

2° Au Sud d'Angoulême, un champ de fractures dans le Crétacé et plus particulièrement dans le Cénomanien, très hétérogène. Ces fractures délimitent un vaste bloc affaissé et plissé suivant une direction N 60-70° W.

Les mouvements tertiaires (qui doivent être une onde amortie, sur le bord Nord du bassin d'Aquitaine, de la phase principale des mouvements pyrénéens) responsables de ces faits ont provoqué une torsion des sédiments secondaires, qui a été suivie du décrochement des plis antécénomaniens dans une région de moindre résistance : celle du contact Jurassique-Crétacé. Ainsi s'explique le changement brusque de la direction des plissements, au niveau du cours de la Charente, en aval d'Angoulême.

Cette torsion a été accompagnée d'effondrements et de rejeux de failles plus anciennes. Ces dislocations, sensiblement orthogonales expliquent les tracés des vallées : celles de la Font-Noire, de l'Échelle, méandres de la Charente, en aval de son confluent avec la Touvre. Enfin, le compartiment effondré entre ces failles a été plissé, par la poussée venant du Sud, suivant deux directions orthogonales (celles correspondant aux actions des composantes rectangulaires de la poussée). Au Sud-Sud-Est d'Angoulême, s'est ainsi formée une cuvette synclinale d'axe Nord-Est-Sud-Ouest perpendiculaire aux directions N 60-70° W.

(1) *Description physique géologique, paléontologique et minéralogique du département de la Charente*, **1**, 1858, p. 288.

(²) *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, **11**, n° **70**, 1899-1900.
(³) *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1057.
(⁴) *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, n° **231**, 1950, p. 91.
(⁵) *Rev. géographique Ouest*, n° **3**, 1954, p. 290-295.

GÉOLOGIE. — *Présence de l'étain sur la bordure occidentale du Massif du Saint-Guiral (Cévennes méridionales).* Note de MM. **Henri Vincienne** et **Hubert Pelissonnier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A 4 km au Nord-Nord-Est de Saint-Jean-du-Bruel (Aveyron), près du Mas-Aubert, au point ($x = 684{,}00$, $y = 195{,}55$), existent d'anciens travaux miniers, dits du Coulet-Bas, ouverts sur des indices de mispickel.

La minéralisation s'y présente au sein des schistes primaires, sur une grande faille, de direction Nord-Est-Sud-Ouest, qui limite plus au Nord-Est le massif primaire du premier gradin caussenard. Elle se compose en majeure partie de mispickel dans une gangue de quartz et tourmaline. Certains échantillons montrent une paragénèse plus complexe comprenant pyrite, cassitérite, blende, stannine, galène, bournonite, chalcopyrite, cuivre gris.

Dans le minerai, la cassitérite très claire est représentée seulement par des résidus de quelques dixièmes de millimètres, corrodés par les sulfures. Mais nous l'avons retrouvée ensuite dans une batée faite à quelques centaines de mètres en aval du gisement.

La stannine appartient à la variété normale peu polarisante. Elle forme le plus souvent des inclusions de quelques microns dans la blende. Au voisinage des résidus de cassitérite, des plages plus importantes, intimement mêlées de chalcopyrite, dépassent le demi-millimètre.

L'étude des rapports entre les différents minéraux a permis de préciser l'ordre de cristallisation :

1° tourmaline, quartz, mispickel, pyrite, cassitérite;

2° blende, stannine;

3° galène, cuivre gris et chalcopyrite, bournonite.

Des dislocations intimes, bien visibles sur le mispickel et le quartz, parfois cimentées par de la sidérose, soulignent le rejeu ultérieur de la fracture où se localise la minéralisation.

Ainsi existe-t-il, sur la bordure Ouest du massif du Saint-Guiral, une minéralisation de température élevée qui tranche nettement avec les minéralisations plombo-zincifères de la région.

Le caractère pneumatolytique du début de la minéralisation permet de la supposer en rapport avec une couple batholitique d'âge hercynien située en profondeur et adjacente au Massif du Saint-Guiral.

Cette minéralisation n'est d'ailleurs pas exceptionnelle : à 1 km au Sud-Ouest du Coulet-Bas, les travaux de la Brunelerie, que nous n'avons pas visités, ont fourni un minerai riche en mispickel analogue à celui du Coulet-Bas; et à 3 km au Sud du même point, affleurent dans la Combe Donnat, au point ($x = 684{,}200$; $y = 192{,}200$), de petites occurences d'un minerai dont la paragénèse comprend : mispickel, pyrite, marcasite, galène, blende, chalcopyrite, stannine.

Dans de telles perspectives, le caractère stannifère de cette minéralisation, inconnue jusqu'à présent, paraît devoir être souligné.

BOTANIQUE. — *Sur les variations phyllotaxiques du* Stapelia hirsuta.

Note de M. **Lucien Plantefol**, présentée par M. Roger Heim.

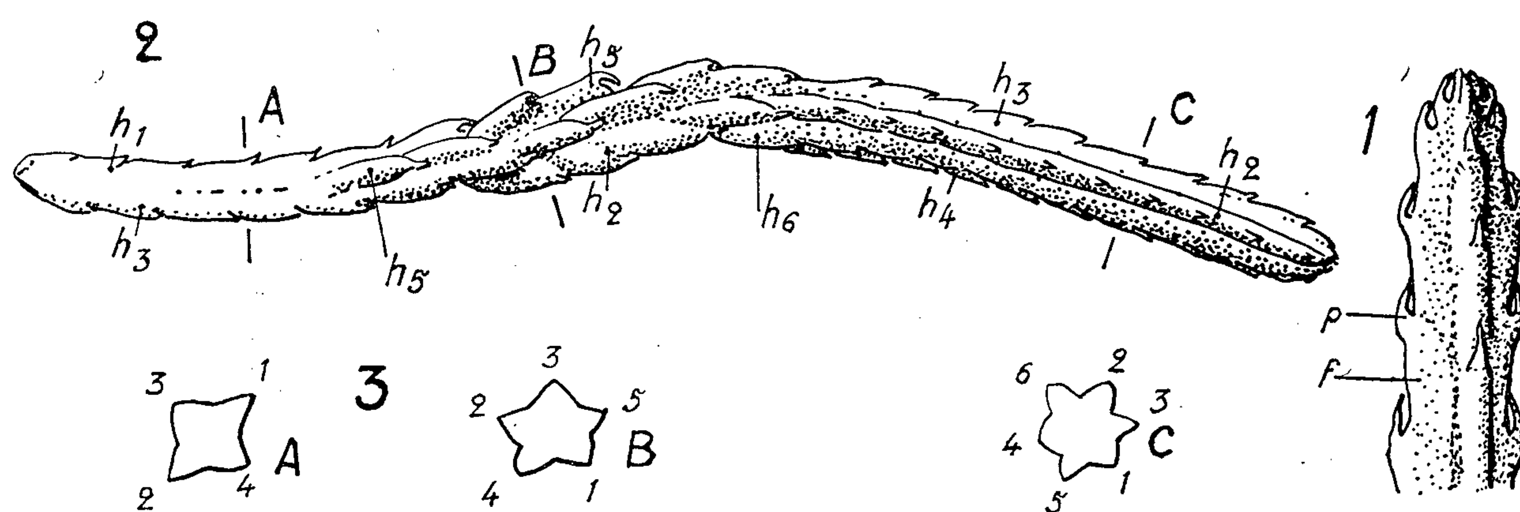
Le *Stapelia hirsuta*, normalement à 4 hélices foliaires, peut en présenter anormalement 5 ou 6, réalisant des dispositions dont la théorie des hélices foliaires multiples peut seule expliquer la variation.

Les *Stapelia* sont des Asclépiadacées cactoïdes dont l'importance pour les problèmes de la phyllotaxie est considérable. Comme le montre chez diverses espèces et surtout vers la pointe du rameau la forme foliaire très bien déliminée, les feuilles se développent plaquées contre la tige, faisant corps avec celle-ci et soudées entre elles en un manchon. Seule une pointe foliaire se trouve détachée de l'axe épaissi; cette pointe, chlorophyllienne quand la feuille est jeune, se dessèche par exemple chez le *Stapelia hirsuta* L., marquant de paillettes blanches le bord des lignes de feuilles qui forment des côtes (*fig.* 1). Le caractère foliaire est confirmé par la présence d'aisselles qui peuvent être fertiles : le développement du bourgeon axillaire donne la ramification fournissant une plante cespiteuse à rameaux souvent dressés, ou une fleur isolée et plus souvent une petite inflorescence. L'organisation est donc celle d'une cactée à côtes; mais la pointe foliaire desséchée unique n'offre pas la possibilité de faire, dans son interprétation, une erreur analogue à celle qu'on a faite pour les aiguillons des Cactacées.

Les feuilles sont disposées suivant des *orthostiques* parfaites qui sont généralement au nombre de 4 et la section d'un rameau s'inscrit dans un carré (*fig.* 3 A). Deux orthostiques opposées donnent simultanément 1 feuille nouvelle; les 2 orthostiques intercalaires fournissent les 2 feuilles suivantes et ainsi de suite alternativement : on est donc en présence d'une disposition foliaire *opposée décussée*.

Les exemples classiques de cette disposition, pour des plantes à feuilles morphologiquement indépendantes les unes des autres et espacées du fait de l'élongation de la tige, sont fournis par le Lilas (*Syringa vulgaris* L.)

ou le Troène (*Ligustrum vulgare* L.). Mais en fait la disposition phyllotaxique est toute différente, comme le montre l'étude, absolument indispensable, des anomalies que peuvent réaliser les plantes comparées. Car s'il intervient, dans la constitution de la tige feuillée, des unités phyllotaxiques dont le fonctionnement normal ne saurait révéler l'existence, la variation la plus simple qui se puisse réaliser est la variation d'une unité : l'addition d'une unité supplémentaire.



Stapelia hirsuta. — 1. Pointe d'un rameau normal; feuilles opposées disposées suivant 4 orthostiques; *f*, masse principale de la feuille; *p*, pointe foliaire.

2. Un rameau anormal : 4 hélices foliaires à la base, 5 dans la partie moyenne, 6 au sommet. Remarquer la torsion des côtes dans la partie à 5 hélices foliaires. Les hélices primitives du rameau sont numérotées de 1 à 4. h_5, naissance de la 5e hélice, par intercalation entre les hélices 1 et 3. h_6, naissance de la 6e hélice (par division de l'hélice 4). — × 0,7.

3. Sections transversales du rameau dans les trois zones successives, avec indication du numéro des hélices.

On sait que des rameaux de Lilas ou de Troène, et surtout des rejets de souche peuvent anormalement porter au lieu de verticilles de 2 feuilles, des verticilles de 3 feuilles (1). La décussation qui accompagne les verticilles normaux à 2 feuilles est remplacée par l'*intercalation* exacte des feuilles d'un verticille à l'autre. Le rameau normal présentait 4 *orthostiques foliaires*, le rameau anormal en présente 6. On ne trouve jamais un rameau de Troène ou de Lilas avec 5 orthostiques foliaires et le fait s'explique parce que l'orthostique ne correspond pas dans ces cas à la réalité phyllotaxique. L'unité dont la tige s'est augmentée dans l'anomalie, c'est une *hélice foliaire* qui, ajoutée aux 2 normales, donne une tige à 3 hélices. Le fonctionnement de ces 3 hélices qui demeure synchrone fournit des verticilles de 3 feuilles et l'intercalation des zones actives, sur l'anneau initial, conduit à la disposition suivant 6 orthostiques.

Chez les *Stapelia*, l'organisation phyllotaxique est toute différente : la tige normale comporte 4 hélices foliaires redressées en orthostiques et dont chacune constitue une des côtes de la tige : l'*anneau initial* ne fonctionne pas d'une manière synchrone dans ses diverses zones, four-

nissant un verticille de 4 feuilles, mais alternativement suivant 2 plans orthogonaux, et les 2 feuilles opposées ne constituent pas un verticille.

La plus faible variation numérique de la phyllotaxie réalisée chez les *Stapelia* est l'addition d'une hélice foliaire nouvelle; elle intercale une côte supplémentaire entre les 4 côtes normales. Comme nous passions de 2 à 3 hélices foliaires avec le Lilas par addition d'une unité phyllotaxique, nous passons de 4 à 5 hélices foliaires, c'est-à-dire de 4 à 5 côtes, chez le *Stapelia*. Chez un *Stapelia hirsuta* j'ai pu observer 15 fois cette modification sur une même plante (*fig.* 2).

Dans le point végétatif normal, donnant 4 côtes, les 4 secteurs sont rigoureusement spécialisés : 2 secteurs opposés de l'anneau initial sont simultanément dans la phase d'édification foliaire, tandis que les 2 autres sont dans la phase de restauration. L'introduction d'un 5ᵉ secteur dans l'anneau initial déséquilibre le fonctionnement : d'une part il n'y a plus synchronisme dans 2 secteurs opposés, c'est-à-dire des groupes de 2 feuilles au même état de développement; d'autre part les feuilles d'une même hélice foliaire ne sont plus disposées suivant une orthostique comme à la base du rameau, mais suivant une hélice de pas très allongé. La modification produite est donc très apparente.

Mais chez le *Stapelia hirsuta* qui a présenté ces anomalies, l'état ainsi réalisé ne paraît pas stable jusqu'à la fin du développement du rameau : le passage à 5 hélices foliaires annonce celui à 6 hélices foliaires (*fig.* 2). A ce stade le fonctionnement du point végétatif reprend sa régularité parfaite, les 6 hélices fonctionnant en 2 groupes synchrones; les côtes redeviennent des orthostiques; 3 feuilles sont disposées au même niveau, séparées sur les 3 autres côtes par les segments foliaires de 3 feuilles dont les pointes se détachent à un niveau supérieur.

Cet exemple apporte une série d'enseignements importants :

1° Il matérialise, avec une grande clarté, les hélices foliaires et permet d'étudier leur naissance, souvent par division d'une hélice préexistante, la formation d'une feuille double au début de la division étant possible, parfois par intercalation d'une hélice nouvelle, parfois enfin par naissance de 2 hélices apparemment nouvelles dans le secteur où une hélice a pris fin.

2° Il montre un cas particulier des insuffisances de la théorie du plus grand espace disponible [3]; elle ne saurait expliquer que le maintien de la disposition phyllotaxique primitive et non les modifications constatées.

3° Il affirme à nouveau que l'on ne saurait se limiter arbitrairement à l'étude phyllotaxique du cas dit *typique* pour une plante donnée. Cette étude n'apprend pas grand chose et permet également toutes les hypothèses. C'est celle des *anomalies* qui est fructueuse pour interpréter la phyl lotaxie d'une espèce et éliminer les hypothèses sans valeur [2]. De même l'interprétation apportée par les mêmes moyens, des dispositions foliaires

les plus diverses des plantes à feuilles, et jusqu'à celle des plantes cactoïdes, confirme combien est scientifiquement fondée la théorie des hélices foliaires multiples et de l'anneau initial.

(1) L. PLANTEFOL, *La théorie des hélices foliaires multiples*, Paris, 1948, p. 116.
(2) L. PLANTEFOL, *Ibid.*, p. 104.
(3) R. et M. SNOW, *passim*, cf. *Endeavour*, 14, 1955, p. 190-199.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Combinaison équimoléculaire d'acide d-tartrique et d'acide l-malique dans le suc de raisin vert.* Note de MM. **ALEXANDRE F. DAMANSKI, VLADIMIR C. ARSENIJEVIC** et M[me] **LUCIE S. ARSENIJEVIC**, présentée par M. Marcel Delépine.

Isolement à partir du suc de raisin vert, ne contenant pas plus de 5 % de sucres, d'un complexe formé par une combinaison naturelle équimoléculaire d'acide *d*-tartrique et d'acide *l*-malique.

En général, il n'existe, dans les plantes, qu'un seul antipode des acides tartrique et malique, soit à l'état libre, soit à l'état de sel. Cependant on connaît, depuis Pasteur (1), des combinaisons équimoléculaires de bitartrate de NH_4 droit et de bimalate de NH_4 gauche. M. Delépine (2) a préparé des complexes qui sont de véritables racémiques actifs, et Timmermans, Dumont et Heuse (3) ont signalé que certains mélanges ont des propriétés de combinaisons équimoléculaires.

En étudiant la composition du suc de raisin vert, nous avons obtenu un corps dont la composition est celle d'une combinaison équimoléculaire d'acide *d*-tartrique et d'acide *l*-malique, et nous donnons ci-dessous son mode d'obtention et ses propriétés.

Mode d'obtention. — On presse du raisin vert, alors qu'il ne contient pas plus de 5 % de sucres, et l'on reçoit directement le suc dans deux volumes d'éthanol à 98 %. On laisse le mélange au repos pendant 24 h et, après filtration, on ajoute 7 cm³ d'éther par centimètre cube de suc de raisin. Il se forme deux couches, lorsque le suc contient plus de 1,5 % de sucres, et, dans ce cas, on sépare la couche inférieure, saturée en sucres. On évapore d'abord l'éther de la couche supérieure, puis on distille dans le vide, à 45-50° C, l'alcool aqueux. On dissout le résidu de la distillation dans de l'éthanol sec et l'on ajoute de l'éther sec pour éliminer les dernières traces de sucres (1 g de résidu sec, 4,5 cm³ d'alcool et 10-12 cm³ d'éther). Après 48 h, on décante la solution limpide et l'on évapore l'éther et l'alcool sous un vide léger. On reprend le résidu dans de l'acide acétique glacial (1 g de résidu pour 5 cm³ d'acide) et l'on agite énergiquement pendant 3 h à la température ordinaire. La masse cristalline, insoluble dans l'acide acétique, est purifiée par redissolution dans l'acide acétique glacial ou

dans l'acétate d'éthyle, au bain de vapeur. On filtre à chaud et l'on refroidit à 20° C. Après un séjour de 18 h à la glacière, on obtient des cristaux qu'on sépare par filtration et qu'on sèche sous vide.

On peut également recueillir le suc dans 2,3 fois son poids d'acide acétique glacial et suivre ensuite le procédé que nous venons d'indiquer.

Propriétés. — Point de fusion au bloc de Kofler : + 164-165° C. Pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D^{20}$ + 8°,9 (c. + 3,1 % dans l'eau). Analyse élémentaire : calculé %, C 33,87; H 4,27; trouvé %, C 33,61 et 33,57; H 4,27 et 4,23. Hydrogènes mobiles, selon Zerevetinoff, 7, avec une erreur de 3,2 % en CH_4. Poids moléculaire déterminé par titration électrométrique, en présence de phtaléine : 283,6 et 284,2 (calculé : 284,18 pour une combinaison équimoléculaire). Le dosage de chaque acide a été fait après adsorption sur colonne d'acide silicique, selon Marvels et Rands (4). On a trouvé pour 0,2859 g de substance, 0,1524 g d'acide tartrique et 0,1357 g d'acide malique, ce qui correspond également à une combinaison équimoléculaire. Enfin, on dédouble facilement cette combinaison en préparant les sels de calcium qu'on sépare par cristallisation fractionnée.

Tous ces résultats nous laissent croire que nous avons extrait du suc de raisin vert une véritable combinaison équimoléculaire qui peut être considérée comme une association d'acide *d*-tartrique et d'acide *l*-malique. Il est probable que le suc de raisin synthétise cette combinaison à partir du glucose par un mécanisme que nous ne connaissons pas encore, mais qui dépend de la période de végétation, comme le montrent les rendements.

Nous avons vérifié, sur divers mélanges, que l'obtention de cette combinaison équimoléculaire ne dépend pas de notre mode opératoire.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, **31**, 1851, p. 83; **38**, 1853, p. 460; Bancroft, *J. Phys. Chim.*, **34**, 1930, p. 897.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, (4), **29**, 1921, p. 656.

(3) *Bull. Soc. Chim. belge*, **40**, 1931, p. 105 et 689.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 2642.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Au sujet de la variation du seuil différentiel successif de luminance, en fonction de la luminance, dans le domaine scotopique.* Note (*) de M. **Raymond Crouzy**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les mesures ont été faites en lumière blanche, par présentations unilocales successives et poursuivies jusqu'au voisinage du seuil absolu. Il apparaît : 1° un minimum du seuil de contraste $|\Delta L/L|_S$ pour une luminance L voisine de 2.10^{-5} cd/m² scotopiques; 2° pour certains intervalles de luminances, des relations linéaires entre $|\Delta L/L|_S$ et log L; 3° une décroissance continue de $|\Delta L|_S$, avec L jusqu'au seuil absolu.

Les seuils aux différents niveaux ont été déterminés par la méthode des stimuli constants dissymétriques (1) : Le sujet est assis dans une pièce obscure

à 3 m d'un écran noir qui porte un disque diffusant blanc de 3° de diamètre apparent. Ce disque peut recevoir un faisceau lumineux provenant d'une lampe à incandescence dont la température de couleur est 2 840°K. A 7° au-dessus de son centre, se trouve un point rouge de faible éclat, n'émettant aucune longueur d'onde inférieure à 6 500 Å.

L'observation se fait en vision binoculaire normale et pupille naturelle, en fixant le point rouge. Après 45 mn d'adaptation dans l'obscurité, le cycle suivant (commandé par la rotation d'une came) se répète jusqu'à la fin de la séance : le disque est éclairé et pendant 2 s il conserve la luminance uniforme L, puis, en 1/50e de seconde environ, la luminance passe de L à $L+\Delta L$ (inférieure à L car ΔL est négatif), enfin, 1,6 s plus tard, l'éclairement du disque cesse et le sujet demeure au repos dans l'obscurité pendant 9,2 s. Après quoi le cycle recommence avec une autre valeur de ΔL car il existe cinq valeurs possibles du rapport $\Delta L/L$, y compris la valeur zéro qui constitue le piège. Le début de chaque cycle est annoncé 1 s à l'avance par un signal sonore et le sujet enregistre lui-même ses réponses : il a le choix entre deux boutons électriques suivant qu'il a perçu ou non une différence entre L et $L+\Delta L$ (2).

Les séances durent 2 h, durée d'adaptation comprise, et sont effectuées autant que possible aux mêmes heures de la journée.

Pour chaque valeur de la luminance initiale L, il a été fait une série d'au moins cinq séances de mesures représentant quelque 2 000 réponses réparties entre les cinq stimuli fixes. A chacun d'eux correspond ainsi une fréquence p' de réponses « oui ». A ces valeurs brutes, on applique la correction préconisée par H. R. Blackwell (3) : si, au cours de la série considérée, la fréquence des erreurs sur le piège a été C, la fréquence correcte à retenir est $p=(p'-C)/(1-C)$.

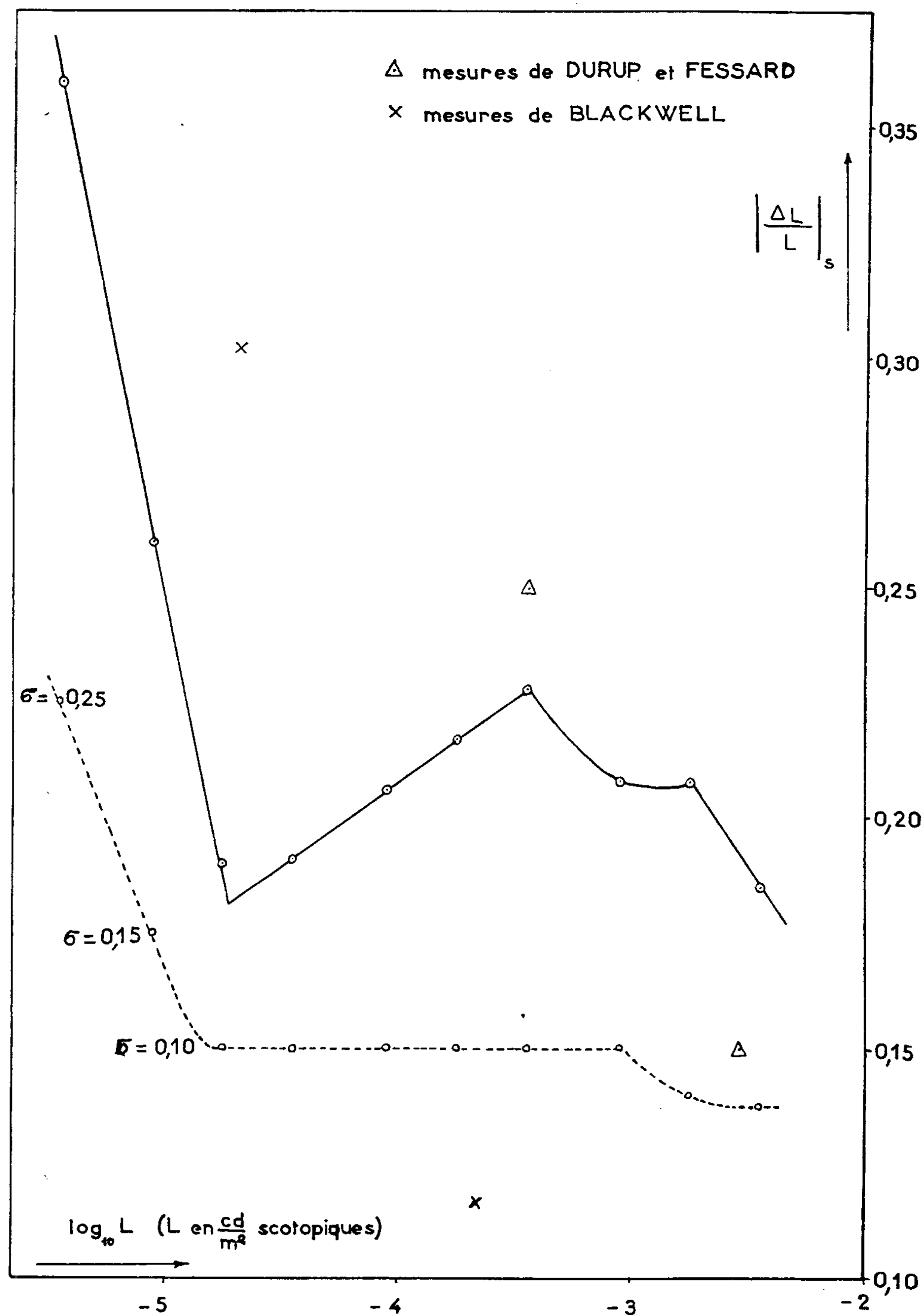
Enfin, les résultats sont dépouillés graphiquement (1). Une fois l'ogive de Galton choisie et mise en place, on prend comme seuil de contraste l'abscisse de sa médiane, c'est-à-dire la valeur du rapport $\Delta L/L$ qui provoque 50 % de réponses exactes (compte tenu des succès dus au hasard). On la désignera par $(\Delta L/L)_S$ et le seuil différentiel correspondant par $(\Delta L)_S$. Toutes les luminances sont exprimées en candelas scotopiques par mètre carré conformément aux recommandations adoptées en 1951 par la Commission Internationale de l'Éclairage (4).

On a déterminé $(\Delta L/L)_S$ pour dix valeurs de L échelonnées de $3{,}5.10^{-3}$ cd/m² scotopiques, (ce qui correspondrait à 5.10^{-3} cd/m² phototopiques) à $3{,}5.10^{-6}$ cd/m² scotopiques, valeur au-dessous de laquelle il n'est guère possible de faire des mesures avec cette région de la rétine.

On a figuré en trait plein la variation de $|\Delta L/L|_S$ (pris en valeur absolue, car en fait ΔL est toujours négatif) en fonction de $\log_{10} L$ (*fig.* 1).

On remarque que pour $L < 3{,}5.10^{-4}$, les points se placent avec une surprenante rigueur sur deux segments de droites dont les pentes sont de signes

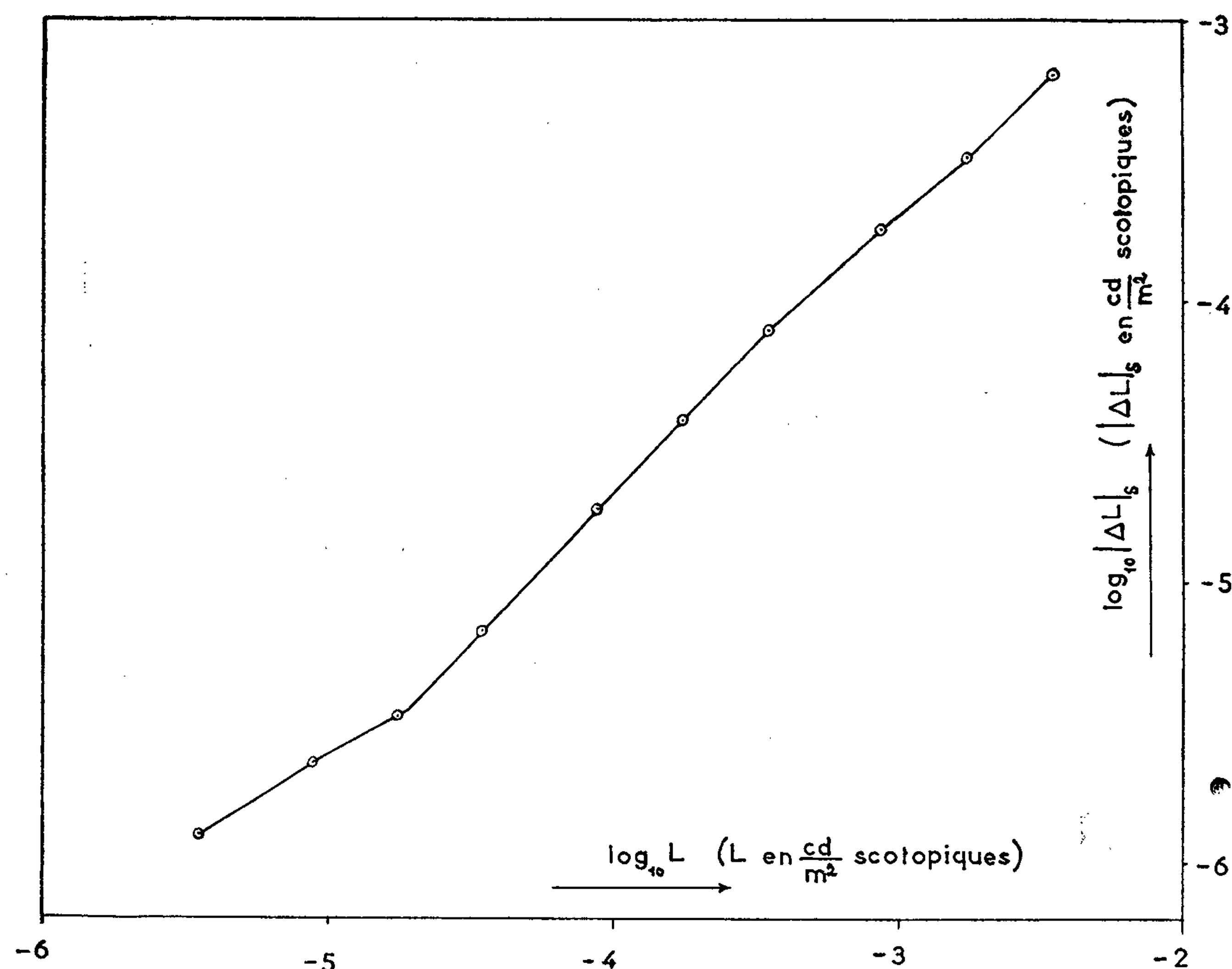
contraires, ce qui fait apparaître un minimum de $|\Delta L/L|_s$ dans la région $L = 2 . 10^{-5}$.



A titre de comparaison, on a porté quelques valeurs obtenues aux niveaux scotopiques d'une part par G. Durup et A. Fessart ([5]) avec un mode de présentation assez voisin du nôtre et dont les points encadrent convenablement nos résultats, d'autre part par H. R. Blackwell ([6]) dans des conditions passablement différentes (pour ce dernier, on a supposé que la température de couleur de la source est voisine de 2840°K).

On a en outre fait figurer (courbe en traits discontinus) les valeurs de l'écart quadratique moyen σ correspondant aux différentes séries de mesures, correction effectuée.

Enfin, la figure 2 montre la variation de $\log|\Delta L|_s$ en fonction de $\log L$. On voit qu'il n'apparait pas de minimum pour $|\Delta L|_s$, contrairement à ce qui a été



trouvé pour des mesures de seuil simultané (7), mais seulement une décroissance moins rapide à partir de $L = 2 \cdot 10^{-5}$ cd/m² scotopique.

(*) Séance du 17 septembre 1956.

(1) Y. LE GRAND, *Optique physiologique*, II (Éditions de la *Revue d'Optique*, Paris, 1948), p. 238 et 264.

(2) De telles mesures étant fort longues, le dispositif a été couçu de façon que la même personne soit à la fois opérateur et sujet, toutes précautions étant prises pour que ses réponses ne puissent se trouver influencées par le cumul des deux fonctions.

(3) *J. Opt. Soc. Amer.*, 42, 1952, p. 609.

(4) Y. LE GRAND, *Optique physiologique*, II (Éditions de la *Revue d'Optique*, Paris, 1948) p. 108 et III, 1956, p. 321.

(5) *Année psychologique*, 39e année, 1938, p. 227.

(6) *J. Opt. Soc. Amer.*, 36, 1946, p. 638.

(7) M. LEVY, *Revue d'Optique*, 26, 1947, p. 489.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nouvelles séquences peptidiques de la polymyxine* B. Note de MM. **MICHEL DAUTREVAUX** et **GÉRARD BISERTE**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La structure d'une série de peptides obtenus par hydrolyse acide partielle de la polymyxine B est établie et l'enchaînement des acides aminés dans le polypeptide initial est discuté à la lumière de ces résultats.

Dans une Note précédente [1], nous avons présenté les résultats de l'étude d'un certain nombre de peptides obtenus par hydrolyse partielle de la polymyxine B et nous avons proposé une séquence « provisoire » de ce polypeptide. Nous avons poursuivi ce travail en étendant nos recherches à toute la série de peptides d'un hydrolysat partiel acide, séparés par chromatographie sur colonne de « Dowex 50 » (résine cationique d'acide sulfonique), selon la méthode de C. H. W. Hirs, S. Moore et W. H. Stein [2].

La polymyxine B est hydrolysée par l'acide chlorhydrique 11 N à 37° C pendant six jours; l'hydrolysat est débarrassé de l'acide chlorhydrique par évaporations répétées sous pression réduite, à basse température, puis passé sur une colonne de « Dowex 50×4 » (4 % de liaisons croisées) (grain 200-400). Le déplacement s'effectue au moyen de tampons volatils (formiate et acétate d'ammonium) de pH croissant [3]. La composition quantitative des peptides a été établie par la méthode chromatographique de Grassmann et coll. [4]. Les extrémités N-terminales ont été déterminées par la méthode des dinitrophénylamino-acides [5], les extrémités C-terminales par la méthode à la carboxypeptidase [6] et par celle de Turner [7].

Nous avons pu de cette façon identifier les peptides suivants :

	Acides aminés constituants et proportions moléculaires (*).	DNP-aminoacide obtenu par hydrolyse du DNP-peptide.	Amino-acide libéré par la carboxypeptidase.	Aminoacide C-terminal déterminé par la méthode de Turner.	Séquence.
E_{11}...	Thr (1), Dia (3)	DNP-Thr	–	–	Thr-Dia-Dia-Dia
I_1....	Thr (1), Dia (2)	–	–	–	(Thr, Dia, Dia)
I_2....	Thr (1), Dia (1), Leu (1)	–	Thr	Thr	(Leu, Dia, Dia) Thr
J_1....	Phe (1), Leu (1)	DNP-Phe	–	–	Phe-Leu
K_1...	Leu (1), Dia (1)	–	–	–	(Leu-Dia)

(*) Thr = thréonine; Dia = acide diaminobutyrique; Leu = leucide; Phe = phénylalanine.

De ces résultats, nous pouvons déduire la séquence partielle suivante :

J_1 : Phe–Leu
K_1 : Leu–Dia
I_2 : Leu–Dia–Dia–Thr
soit : Phe–Leu–Dia–Dia–Thr.

D'autre part, nous avons étudié séparément d'autres peptides à phénylalanine, qui sont adsorbés sur colonne de charbon activé, élués ensuite dans les conditions précisées par Fromageot et coll. [8], puis fractionnés par électrochromatographie.

Deux peptides nouveaux ont été ainsi isolés :

Dia–Phe

et (Thr, Dia) –Dia–Phe.

Nous pouvons donc préciser la position de la seconde molécule de thréonine et proposer les deux séquences possibles suivantes :

(I) –Dia–Thr–Dia–Phe–Leu–Dia–Dia–Thr–Dia–Dia–Dia–,

(II) –Thr–Dia–Dia–Phe–Leu–Dia–Dia–Thr–Dia–Dia–Dia–.

En considérant l'éventualité d'une cyclisation avec chaîne branchée sur l'un des deux groupes aminés d'un acide diaminobutyrique, on aboutit à partir des séquences précédentes à un certain nombre de formules possibles. Or, il faut tenir compte du fait que l'acide diaminobutyrique qui fait office de charnière (c'est-à-dire qui supporte soit l'acide gras seul, soit une chaîne latérale plus ou moins longue) et dont le γ-NH_2 est bloqué, se trouve situé entre une molécule de thréonine et une autre molécule d'acide diaminobutyrique.

En effet, on retrouve dans les hydrolysats partiels de DNP-polymyxine les peptides (Thr, Dia) et (Dia, Dia-γ-DNP). Cette constatation réduit le nombre de formules possibles à huit, trois correspondant à une cyclisation simple (la séquence I étant alors seule admissible et les différences portant sur la position de l'acide gras) et cinq correspondant à une structure cyclique avec chaîne latérale (la séquence II n'est alors valable que dans deux de ces cas et la séquence I dans les trois autres). La détermination complète de la séquence du tétrapeptide

(Thr, Dia)-Dia–Phe

présente donc un intérêt évident : elle doit permettre, en effet, conjointement à l'étude de la séquence du peptide (Thr, Dia) obtenu par hydrolyse de la DNP-polymyxine, de réduire le nombre des formules possibles à deux ou à trois.

(1) G. Biserte et M. Dautrevaux, *Comptes Rendus*, **242**, 1956, p. 1801.

(2) *J. Biol. Chem.*, **195**, 1952, p. 675.

(3) A. R. Thompson, *Biochem. J.*, **60**, 1955, p. 507.

(4) W. Grassmann, K. Hannig K. et M. Plöckl, *Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem.*, **299**, 1955, p. 258.

(5) G. Biserte et R. Osteux, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **33**, 1951, p. 50.

(6) J. Lens, *Biochim. Biophys. Acta*, **3**, 1949, p. 367.

(7) R. A. Turner et G. Schmerzler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 1954, p. 949.

(8) C. Fromageot, M. Justisz et E. Lederer, *Biochim. Biophys. Acta*, **2**, 1948, p. 487.

PHARMACODYNAMIE. — *Activité hypocholestérolémiante et cholérétique sur le Rat des antipodes de l'acide phényléthylacétique (phényl-2 butyrique).* Note de MM. **Joseph Redel**, **Jean Cottet**, Mme **Jacqueline Salesse** et Mlle **Marie-Élisabeth Tricaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'activité hypocholestérolémiante et cholérétique de l'acide phényléthylacétique racémique avait été déjà signalée précédemment. Les auteurs ont préparé les isomères optiques de cet acide et ont constaté que leur action pharmacodynamique sur le Rat était comparable.

Nous avons étudié dans les travaux précédents l'action hypocholestérolémiante et cholérétique de l'acide phényléthylacétique (phényl-2 butyrique) racémique ([1]), ([2]), ([3]), ([4]). Nous avons supposé ([1]), ([3]) que l'effet hypocholestérolémiant provoqué par l'acide phényléthylacétique résultait d'une inhibition de la synthèse endogène du cholestérol à partir des acétates. Cette hypothèse vient d'être confirmée par plusieurs auteurs. Ainsi Garattini et al. ([5]), Milhaud et Aubert ([6]) et Rossi et Sanguinetti ([7]) ont constaté une diminution considérable de la formation de l'acétyl-coenzyme A en présence du phényléthylacétate de sodium. On sait que l'acétyl-CoA est un intermédiaire important dans la synthèse du cholestérol. Cette inhibition de la formation de l'acétyl-CoA est du type non compétitif pour l'acétate ([5]), ([6]).

D'autre part, Steinberg et Fredrickson ([8]) ont constaté une diminution de la synthèse du cholestérol à partir de l'acétate-1-C_{14} par le foie de rat en présence du phényléthylacétate de sodium.

L'activité cholérétique de l'acide phényléthylacétique racémique que nous avons constatée sur le Rat et sur le Chien ([1]) a été confirmée depuis sur ce dernier animal par Bonnet ([9]). Il nous a paru intéressant de vérifier si cette activité ainsi que l'action hypocholestérolémiante étaient stéréospécifiques, c'est-à-dire si les antipodes de l'acide phényléthylacétique possédaient la même action pharmacodynamique.

Il existe de nombreuses études concernant la dépendance de l'action biologique de l'isomérie optique [*cf.* Beckett et Casy ([10])]. En général les antipodes ont une action pharmacodynamique différente comme dans le cas des substances sympathomimétiques et analgésiques ([10]). Quant à l'action cholérétique, Semenza ([11]) a constaté que les isomères *d*- et *l*- du threo- et de l'érythrochloramphénicol ont des effets différents sur le débit biliaire du Rat.

Nous avons séparé les formes (+) et (—) de l'acide phényléthylacétique à l'aide de cinchonidine d'après Samdahl et Berg ([12]) et obtenu l'acide (+) phényléthylacétique d'un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D^{20} + 81° \pm 1°$ (dans l'éther) et l'acide (—) phényléthylacétique $[\alpha]_D^{20} - 70° \pm 1°$ (dans l'éther). Ce dernier contient donc encore 7 % d'acide dextrogyre. Samdahl et Berg ([12]) indiquent

pour l'acide dextrogyre $[\alpha]_D^{20} + 74°,5$ (dans l'éther) et Delépine et Larèze [13] donnent $[\alpha]_D + 81°$ (dans l'éther).

Les deux antipodes ont été utilisés sous forme de leurs sels sodiques en solution aqueuse et nous avons constaté qu'ils ne subissaient pas de racémisation dans ces conditions.

Action hypocholestérolémiante. — L'action hypocholestérolémiante du phényléthylacétate de sodium et de ses deux antipodes chez le Rat a été étudiée après un traitement chronique de 5 semaines. Chaque produit a été examiné sur un lot de 20 animaux comparativement à un lot contrôle de même effectif. L'administration des produits est faite en solution dans l'eau de boisson, *ad libitum.*

Les doses moyennes ingérées sont indiquées ci-dessous ainsi que les taux de cholestérol sérique des différents lots en fin d'expérience.

Produits étudiés.	Dose moyenne ingérée par kg/24 h en mg.	Cholestérol sérique en fin d'expérience (mg/100 ml).
Contrôle................................		70,47 ± 1,84
Phényléthylacétate de sodium racémique....	512	61,28 ± 2,14
(+) Phényléthylacétate de sodium.........	446	59,34 ± 2,26
(−) Phényléthylacétate de sodium.........	506	59,84 ± 1,67

Les taux de cholestérol sérique des lots traités par l'acide racémique et ses deux isomères optiques forment un ensemble homogène ($F = 0,24$) significativement différent du lot contrôle ($F = 20,16$; $P < 0,001$; d. l. $n_1 = 1$ $n_2 = 77$).

Action cholérétique. — Rapport d'activité déterminé sur le Rat, selon Gaddum [14], en comparaison avec le déhydrocholate de sodium. Les trois produits ont été administrés par voie sous-cutanée à la dose de 50 mg par rat.

Produits étudiés.	Nombre d'animaux.	Rapport d'activité $\frac{\text{Produit}}{\text{Déhydrocholate de Na}} = R \pm S$ (*).
Phényléthylacétate de sodium racémique.......	10	2,60 ± 0,15
(+) Phényléthylacétate de sodium............	5	2,24 ± 0,20
(−) Phényléthylacétate de sodium............	3	2,56 ± 0,25

(*) S, Écart-type.

Conclusions. — L'action hypocholestérolémiante et cholérétique des deux isomères optiques de l'acide phényléthylacétique est comparable et du même ordre que celle de l'acide racémique.

(1) J. Redel et J. Cottet, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2553.

(2) J. Cottet, J. Redel C. Krumm-Heller et M. E. Tricaud, *Bull. Acad. Nat. Med.*, 1953, p. 441.

(3) J. Cottet, A. Mathivat et J. Redel, *Presse Médicale*, **62**, 1954, p. 939.

([4]) J. REDEL, J. SALESSE et J. P. MARTINAUD, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **37**, 1955, p. 1189.
([5]) S. GARATTINI, C. MORPURGO et N. PASSERINI, *Giorn. Ital. Chemioter.*, **2**, 1955, p. 60.
([6]) *Experientia*, **12**, 1956, p. 99.
([7]) *Giorn. Biochim.*, **4**, 1955, p. 240 et 385.
([8]) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **90**, 1955, p. 232.
([9]) *Thèse*, Montpellier, 1954, p. 72.
([10]) *J. Pharm. Pharmacol.*, **7**, 1956, p. 433.
([11]) *Boll. Soc. Ital. Biol. Sper.*, **29**, 1953, p. 440.
([12]) *Bull. Soc. Chim.*, **16**, 1949, p. 461.
([13]) *Bull. Soc. Chim.*, **21**, 1955, p. 104.
([14]) *Med. Research Council*, Special Report n° **183**, H. M. Stationary Off. London, 1933.

La séance est levée à 15 h 50 m.

R. C.

ERRATA.

—

(*Comptes rendus* du 11 juin 1956.)

Note présentée le même jour, de M. *Maurice Michel*, Catabolisme de la choline par la flore intestinale du porc. Étude de quelques inhibiteurs :

Page 2885, tableau II, dans la parenthèse de la 3e ligne, *au lieu de* (30 s), *lire* (30 mn).
» » 18e ligne en remontant, *au lieu de* millicentigrammes, *lire* microgrammes.